

平成13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14年12月

国 土 交 通 省
河 川 局

- 目 次 -

1 河川における全国的な実態把握調査.....	1
1.1 経緯.....	1
1.2 平成13年度調査.....	3
1.3 調査方法.....	4
1.4 河川における全国的な実態把握等調査結果.....	6
1.5 まとめ.....	31
2 魚類調査.....	33
2.1 調査方法.....	33
2.2 調査結果.....	33
2.3 まとめ.....	48
3 河川における内分泌攪乱物質の監視に関する検討.....	49
3.1 流入実態調査.....	49
3.2 降雨時調査.....	59
3.3 まとめ.....	67
4 内分泌攪乱物質の対策に関する検討.....	68
4.1 浄化施設調査.....	68
4.2 なじみ放流施設調査.....	75
4.3 内分泌攪乱物質の対策に関する検討のまとめ.....	80
5 今後の調査の考え方.....	81
5.1 水質調査について.....	81
5.2 用語の定義.....	81
5.3 調査項目の考え方.....	81
5.4 重点調査濃度の設定について.....	83
5.5 調査地点の考え方.....	85
5.6 調査頻度の考え方.....	86
6 底質等監視調査.....	86
6.1 底質調査の考え方.....	86
6.2 魚類調査の考え方.....	86

1 河川における全国的な実態把握調査

1.1 経緯

国土交通省では、動物の生体内に取りこ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（以下「内分泌攪乱物質」という。）として疑いのある物質について、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～12 年度に全国の一級河川及び下水道における実態調査、河川への流入実態調査等を実施した。この調査では、内分泌攪乱作用が疑われる物質のなかに河川水中に広く存在するものがあること、一部の雄コイの血液中から雌性化の目安となる物質（ビテロゲニン）が検出されたものがあること、調査対象とした物質の河川内での減少が示唆されたこと等を確認した。

平成 13 年度は、平成 12 年度に引き続き、全国の河川における実態調査、河川への流入実態調査等を実施したところであり、今般、その結果を取りまとめた。

表 1.1.1 調査概要の経緯

	水 質	底 質	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 夏期 256 地点 秋期 256 地点 夏期調査は、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く、経年的な整理等からは除外した。	代表河川淡水域最下流部の代表地点 秋期 20 地点	4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール ニルフェノール フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-フェニル フタル酸ジ-n-ブチル アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル ビスフェノールA スレンフェノール スレン2及び3量体 17-エストラジオール
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	11 年度の調査対象物質からスレンフェノール、スレン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 8 水系、14 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-2-エチルヘキシル フタル酸ジ-フェニル アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルを削除
平成 13 年度	平成 12 年度までの調査結果を考慮し、選定した地点 96 水系、117 地点	平成 12 年度までの調査結果を考慮し、選定した地点 主要 7 水系 13 地点。ただし、4-t-オクチルフェノールは 5 水系 9 地点、ベンゾ(a)ピレンは 109 水系、131 地点での測定	

(1) 基本対象物質

調査を行うにあたって、物質の生産量、文献による環境での検出状況を勘案して表 1.1.2(1)の物質を基本対象物質とした。

表 1.1.2(1) 平成 10 年からの基本対象物質の変遷

分類	物質名	リスク	水質調査				底質調査				年間生産量(千t)			用途等	摘要					
			H10	H11	H12	H13	H10	H11	H12	H13										
アルキルフェノール類	4-n-オキシルフェノール												53 (1995)	64 (1999)	64 (2000)	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			
	4-t-オキシルフェノール																			検出割合は少ないが、リスク評価で内分泌攪乱作用が確認された
	ノニルフェノール																			
フタル酸エステル類	フタル酸ジ-n-2-エチルヘキシル												291 (1994)			プラスチックの可塑剤	組み替え酵母を用いた実験では、エストロゲン活性が弱いことから、平成12年度調査から除いた			
	フタル酸ジ-n-7-フェニル												3 (1994)				検出割合が少ないため、平成12年度調査から除いた			
	フタル酸ジ-n-7-フェニル												17 (1994)	12 (1999)	8 (2000)		文献で内分泌攪乱作用が指摘されている物質			
アジピン酸類	アジピン酸ジ-n-2-エチルヘキシル												25 (1986)			樹脂の原料	組み替え酵母を用いた実験では、エストロゲン活性が弱いことから、平成12年度調査から除いた			
	ビスフェノールA												260 (1994)	355 (1999)	385 (2000)					
スレン	スレン2及び3量体	×											2621 (1994)				検出割合が少ないため、平成12年度調査から除いた			
エストロゲン	17-エストラジオール(ELISA法)															人畜由来の女性ホルモン				
	17β-エストラジオール(LC/MS法)																			
	エストロン																			

注1) 表中、リスクの欄に印のある物質は、環境省が平成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。

印のある物質は、平成13年10月の同検討会において、平成13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。

×印を付したスレン2及び3量体とn-7-フェニルは、平成13年3月の同検討会においてリスク評価の対象物質から除かれている。

注2) 表中における平成11年度は秋期調査を対象に表示している。

注3) 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11.12年>による。

(2) 追加対象物質

基本物質に加えて、環境省調査との整合性を図るため、SPEED'98で示された内分泌攪乱作用が疑われる65物質のうち、別途に測定を行っているダイオキシン類と、環境省で実態調査を実施していない農薬を除外した物質を、追加対象物質として測定を行った。

調査対象物質の変遷を表 1.1.2(2)に示した。

表 1.1.2(2) 平成 10 年度からの調査対象物質の変遷(追加調査対象物質等)

物質名	リスク	水質調査				底質調査				年間生産量 (千t)	用途等	摘要
		H10	H11	H12	H13	H10	H11	H12	H13			
4-t-ブチルフェノール										-	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
4-n-ブチルフェノール									-			
4-n-オクチルフェノール									-			
4-n-ヘプチルフェノール									-			
フタル酸ジシロキシル										-	プラスチックの可塑剤	
フタル酸ジエチル										-	(非意図的生成物)	
ベンゾ(a)ピレン										-		
2,4-ジクロロフェノール										-	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
ベンゾフェノン										-	医薬品合成原料、 保香剤等	
4-ニトロトルエン										-	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
オクチルオキシフェン										-	(有機塩素系化合物の 副生成物)	
フタル酸ジベンチル										-	(我が国では生産されて いない)	
フタル酸ジヘキシル										-		
フタル酸ジブチル										-		
n-ブチルベンゼン	×									-	合成中間体、 液晶製造用	
ポリ臭化ビフェニル類										-	難燃剤	
17-エストロジオール										-	人畜由来の 女性ホルモン	エストロゲン活性が弱いとして、 平成12年度調査から除いた
17-エストロジオール (GC/MS法)										-		平成12年度に測定方法をLC/MS法 へ変更した
エチルエストロジオール										-	経口避妊薬	
トリブチルスズ										-	船底塗料、 漁網の防腐剤	底質のみ測定を行ったトリブチルスズは、リスク評価においては魚類に対して内分泌攪乱作用がみられなかった
トリフェニルスズ										-		
ポリ臭化ビフェニル類										-	熱媒体、ノカーボン紙、 電気製品	

注 1) 表中、リスクの欄に 印のある物質は、環境省が平成 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。

印のある物質は、平成 13 年 10 月の同検討会において、平成 13 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。

×印を付したスズ 2 及び 3 量体と n-ブチルベンゼンは、平成 13 年 3 月の同検討会においてリスク評価の対象物質から除かれている。

注 2) 表中における平成 11 年度は秋期調査を対象に表示している。

1.2 平成 13 年度調査

平成 13 年度は、平成 12 年度に引き続き、内分泌攪乱物質の実態を把握するため、一級河川における水質・底質の全国的な調査を継続実施することとした。

調査は、水質については、検出割合の変化傾向が特定できなかった 4-t-オクチルフェノール、主要河川において傾向が確認できなかったベンゾフェノン、減少傾向を確認するためにニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチルおよびビスフェノールAについて行うことし、さらに 17-エストロジオールについては ELISA 法と LC/MS 法の関係についてエストロンを含め知見を蓄積していくこととした。

1.3 調査方法

1.3.1 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・採泥に用いる試料ピンは、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、試料ピンに採取するなど細心の注意を払った。

1.3.2 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 1.3.1 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-オキフェノール		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存在下でメチル化してGC/MS-SIMで測定	0.01	
ニフェノール			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		オキフェノール、ニフェノールと同時測定	0.01	
エストロゲン	17- β -エストラジオール エストロン	(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
		(LC/MS法)	固相抽出・カラムクリーニング後、濃縮・乾固し、メタノールに溶解させ、LC/MSで測定	0.0005
ベンゾフェノン		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	

注) 17- β -エストラジオール(LC/MS法)、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 1.3.2 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-オキフェノール		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存在下でメチル化、メチル化後カラムクリーニングで精製し、GC/MS-SIMで測定	1.0	
ニフェノール			3.0	
ビスフェノールA		オキフェノール、ニフェノールと同時測定	0.2	
エストロゲン	17- β -エストラジオール エストロン 17 α -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、酢酸メチル・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
		(LC/MS法)	メタノール抽出しカラムクリーニング後、濃縮・乾固し、メタノールに溶解させ、LC/MSで測定	0.05
4-t-ブチルフェノール		4-t-オキフェノール、ニ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・濃縮後カラムクリーニングで精製後、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、シリカゲルで精製後、GC/MS-SIM測定	1.0	

注) 17- β -エストラジオール(LC/MS法)、17 α -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。

1.3.3 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 1.3.3 に示した。

表 1.3.3 精度管理方法

項目	方法
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	フタル酸ジ-n-ブ菲尔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。

1.3.4 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

1.3.5 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。

1.4 河川における全国的な実態把握等調査結果

全国の一級河川において実施した内分泌攪乱物質に関する水質及び底質調査結果について以下に示す。なお、調査結果のとりまとめにあたっては、平成 10 年度秋季以降の結果を含めて行った。

1.4.1 水質調査

(1) 基本調査対象物質

1) 測定結果

平成 10 年度からの調査対象物質とその物質の検出地点数及び検出率を整理し、表 1.4.1 に示す。

ここで、検出とは検出下限値を測定値が上回った場合を指し、検出率とは検出地点数 / 全地点数のことである。また環境庁の暫定マニュアルを受け、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールについて平成 11 年度からは検出下限を 0.03 µg/L から 0.01 µg/L としてデータの整理を行った。

表 1.4.1 に示すように調査項目のうち、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノール A 及び 17 β -エストラジオール(ELISA 法)は、平成 10 年度から平成 13 年度まで継続的に調査を行った。

各物質の検出率をみると化学合成品由来の内分泌攪乱物質はビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルを除き 2 割を下回っていた。

ビスフェノール A は、平成 10 年度から平成 13 年度を通じて 3 ~ 5 割と他の物質に比べ検出率が高かった。

人畜由来の 17 β -エストラジオールの ELISA 法による検出率は、平成 10 年度から平成 13 年度調査を通じて 5 ~ 8 割と、化学合成品由来の内分泌攪乱物質と比べて高い検出率であったが、LC/MS 法では 1 割未満と低く、エストロンも 1 ~ 3 割程度であった。

平成 13 年度調査結果を、平成 12、13 年度に環境省が実施した河川・湖沼を対象とした調査結果と比較すると、フタル酸ジ-n-ブチルはほぼ同程度の検出割合であったが、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A 及び 17 β -エストラジオールについては、環境省の調査結果より低い検出割合であった。

なお、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは 17 β -エストラジオール比活性値が低いこと¹⁾から、生態系への影響が小さいとして、平成 12 年度以降は調査対象物質から除外した。また、4-n-オクチルフェノール、フタル酸ブチルベンジル、スチレン 2 及び 3 量体(DPP、DPB、cis-DPCB、trans-DPCB、TPH)については、検出率が低かったため平成 13 年度までに調査対象物質から除外した。

表 1.4.1 主な調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の
調査地点数に対する数及び割合(水質・基本調査対象物質)

物質名		平成10年度		平成11年度		検出地点数 / 調査地点数	
		夏	秋	夏	秋	平成12年度	平成13年度
4-t-オクチルフェノール		5/256 2%	8/261 3%	24/261 9%	18/140 13%	10/131 8%	10/117 9%
		94/144 65%		27/130 21%		32/130 25%	33/130 25%
ノニルフェノール		110/256 43%	52/261 20%	35/261 13%	19/140 14%	17/131 13%	6/117 5%
		94/144 65%		40/130 31%		39/130 30%	47/130 36%
ビスフェノールA		147/256 57%	109/261 42%	115/261 44%	63/140 45%	42/131 32%	36/117 31%
		78/144 54%		69/130 53%		71/130 55%	71/130 55%
エストロゲン	17 -エストラジオール (ELISA法)	222/256 87%	189/261 72%	196/261 75%	100/140 71%	71/131 54%	77/117 66%
	92/144 64%		-		-	-	
	17 -エストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-	-*	1/117
		-	-	-	-	-*	1%
		-	-	-	-	-*	16/117
		-	-	-	-	-	14%
		-	-	-	-	-	-
フタル酸ジ-n-ブチル		69/256 27%	39/261 15%	28/261 11%	14/140 10%	2/114 2%	8/117 7%
		0/144 0%		6/130 5%		10/129 8%	11/130 8%
4-n-オクチルフェノール		1/256 0%	0/261 0%	0/261 0%	1/140 1%	-	-
		0/144 0%		0/130 0%		1/130 1%	0/130 0%
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル		131/256 51%	96/261 37%	66/261 25%	50/140 36%	-	-
		25/144 17%		44/130 34%		45/129 35%	37/130 28%
フタル酸ブチルベンジル		3/256 1%	3/261 1%	0/261 0%	0/140 0%	-	-
		0/144 0%		0/130 0%		0/129 0%	1/130 1%
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		127/256 50%	44/261 17%	21/261 8%	18/140 13%	-	-
		11/144 8%		0/130 0%		12/130 9%	9/130 7%

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度夏季調査：7月22日から8月24日

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数/調査地点数、下は検出割合を示す。

注3) 平成12年度調査における17-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、追加対象物質として扱った(表1.4.5参照)。

全地点での各調査対象物質の濃度範囲を表 1.4.2 に示す。

各物質の測定値の最小値は、すべての対象物質、すべての調査年度において検出下限値未満であった。最大値は、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールは検出下限値の10～80倍程度であったが、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)およびエストロンでは検出下限値の30～170倍程度と変動範囲が比較的大きかった。また、フタル酸ジ-n-ブチルは検出下限値の2～4倍程度であった。

表 1.4.2 全調査地点での各調査対象物質濃度範囲(水質・基本調査対象物質: μg/L)

物質名	平成10年度		平成11年度		平成12年度	平成13年度
	夏	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-オクチルフェノール (0.01 μg/L)	ND～0.13	ND～0.79	ND～0.24	ND～0.48	ND～0.13	ND～0.11
ノニルフェノール (0.1 μg/L)	ND～1.9	ND～3.0	ND～2.0	ND～3.3	ND～1.1	ND～1.7
ビスフェノールA (0.01 μg/L)	ND～1.40	ND～1.30	ND～0.64	ND～0.65	ND～1.70	ND～0.36
17β-エストラジオール (ELISA法) (0.0002 μg/L)	ND～0.0270	ND～0.0240	ND～0.0098	ND～0.0130	ND～0.0100	ND～0.0091
17β-エストラジオール (LC/MS法) (0.0005 μg/L)	-	-	-	-	-*	ND～0.0009
エストロン(LC/MS法) (0.0005 μg/L)	-	-	-	-	-*	ND～0.0042
フタル酸ジ-n-ブチル (0.2 μg/L)	ND～1.3	ND～0.8	ND～0.6	ND～0.4	ND～0.2	ND～0.4
4-n-オクチルフェノール (0.01 μg/L)	ND～0.10	ND	ND	ND～0.03	-	-
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (0.2 μg/L)	ND～9.4	ND～4.8	ND～2.4	ND～1.3	-	-
フタル酸ブチルベンジル (0.2 μg/L)	ND～1.0	ND～3.1	ND	ND	-	-
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (0.01 μg/L)	ND～0.16	ND～0.05	ND～0.05	ND～0.03	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度夏季調査: 7月22日から8月24日

平成10年度秋季調査: 11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査: 7月28日から9月17日、秋季調査: 11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査: 9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査: 10月10日から12月4日

注2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。なお、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールは、平成11年度夏季以降の検出下限値を示している(平成10年度秋季は0.03 μg/L)。

注3) 各項目の濃度範囲欄のNDは検出された地点が存在しなかった場合を示し、-は調査を行っていないことを示す。

注4) 平成12年度調査における17β-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、追加対象物質として扱った(表 1.4.6 参照)

各物質の検出率を平成 10 年度から平成 13 年度まで連続して測定を行った調査地点(以下、連続測定地点)で整理すると、ノニルフェノールは経年的に減少傾向が認められ、ビスフェノールA、17-エストラジオール(ELISA 法)およびフタル酸ジ-n-ブチルについては、明瞭な経年的傾向はみられなかった(表 1.4.3 参照)。

表 1.4.3 連続測定地点において調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の調査地点数に対する数及び割合(水質・基本調査対象物質)

物質名		平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
		秋	夏	秋	秋	秋
4-t-オクチルフェノール		3/115 3%	14/115 12%	15/115 13%	9/115 8%	9/115 8%
		94/144 65%	27/130 21%		32/130 25%	33/130 25%
ノニルフェノール		31/115 27%	20/115 17%	16/115 14%	14/115 12%	6/115 5%
		94/144 65%	40/130 31%		39/130 30%	47/130 36%
ビスフェノールA		54/115 47%	52/115 45%	55/115 48%	40/115 35%	35/115 30%
		78/144 54%	69/130 53%		71/130 55%	71/130 55%
エストロゲン	17-エストラジオール	82/115 71%	88/115 77%	86/115 75%	66/115 57%	75/115 65%
		10/14 71%	13/14 93%	9/14 64%	10/14 71%	12/14 86%
		92/144 64%			-	-
	LC/MS法	-	-	-	-*	1/14
		-	-	-	-*	7%
		-	-	-	-	-
エストロン(LC/MS法)	-	-	-	-*	2/14	
	-	-	-	-*	14%	
	-	-	-	-	-	
フタル酸ジ-n-ブチル		6/100 6%	13/100 13%	12/100 12%	2/100 2%	5/100 5%
		0/144 0%	6/130 5%		10/129 8%	11/130 8%

注 1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成 10 年度秋季調査：11 月 10 日から 12 月 11 日

平成 11 年度夏季調査：7 月 28 日から 9 月 17 日、秋季調査：11 月 10 日から 12 月 16 日

平成 12 年度秋季調査：9 月 20 日から 12 月 13 日

平成 13 年度秋季調査：10 月 10 日から 12 月 4 日

注 2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数 / 調査地点数、下は検出割合を示す。

注 3) 平成 12 年度調査における 17-エストラジオール(LC/MS 法)、エストロン(LC/MS 法)は、追加対象物質として扱った(表 1.4.5 参照)

濃度範囲は表 1.4.4 に示すように全調査地点の整理結果とほぼ同様の結果であった。

また、環境省の報告では 4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールの国内生産量は経年的に横ばい傾向であるが、ビスフェノールAの国内生産量・輸入量は経年的に増加し、フタル酸ジ-n-ブチル、ノニルフェノールの国内生産量・輸入量は経年的に減少している。そこで、各調査年度における調査期間の流量を比較したところ、平成 10 年度から平成 12 年度にかけて流量は大きくなっていることから、今回の調査では濃度範囲の経年的な変化傾向は不明であった。

表 1.4.4 連続測定点における調査対象物質濃度範囲 (水質・基本調査対象物質: $\mu\text{g/L}$)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-オクチルフェノール (0.01 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 0.14	ND ~ 0.24	ND ~ 0.48	ND ~ 0.13	ND ~ 0.11
ノニルフェノール (0.1 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 2.7	ND ~ 2.0	ND ~ 3.3	ND ~ 1.1	ND ~ 1.7
ビスフェノールA (0.01 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 1.30	ND ~ 0.64	ND ~ 0.65	ND ~ 1.70	ND ~ 0.36
17-エストロジオール (ELISA法) (0.0002 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 0.0180	ND ~ 0.0098	ND ~ 0.0130	ND ~ 0.0100	ND ~ 0.0091
17-エストロジオール (LC/MS法) (0.0005 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	- *	ND ~ 0.0009
エストロン(LC/MS法) (0.0005 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	- *	ND ~ 0.0042
フタル酸ジ-n-ブチル (0.2 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 0.4	ND ~ 0.47	ND ~ 0.4	ND ~ 0.2	ND ~ 0.4
4-n-オクチルフェノール (0.01 $\mu\text{g/L}$)	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (0.2 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 4.8	ND ~ 1.5	ND ~ 1.3	-	-
フタル酸ブチルベンジル (0.2 $\mu\text{g/L}$)	ND ~ 3.1	ND	ND	-	-
アジピン酸ジ-2- エチルヘキシル	ND ~ 0.05	ND ~ 0.03	ND ~ 0.03	-	-

注 1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成 10 年度秋季調査: 11 月 10 日から 12 月 11 日

平成 11 年度夏季調査: 7 月 28 日から 9 月 17 日、秋季調査: 11 月 10 日から 12 月 16 日

平成 12 年度秋季調査: 9 月 20 日から 12 月 13 日

平成 13 年度秋季調査: 10 月 10 日から 12 月 4 日

注 2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。なお、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノールは、平成 11 年度夏季以降の検出下限値を示している(平成 10 年度秋季は 0.03 $\mu\text{g/L}$)。

注 3) 各項目の濃度範囲欄の ND は検出された地点が存在しなかった場合を示し、- は調査を行っていないことを示す。

注 4) 平成 12 年度調査における 17-エストロジオール(LC/MS 法)、エストロン(LC/MS 法)は、追加対象物質として扱った(表 1.4.6 参照)

注 5) 各調査年度の調査期間における各河川の流量は以下の通りである。各調査年度の流量は、平成 10 ~ 13 年度に連続調査を行った各河川における最下流の流量観測結果(下記の調査期間において流量の欠測がなかった河川のみ)の合計を示している。

平成 10 年度秋期調査: 平成 10 年 11 ~ 12 月の平均日流量

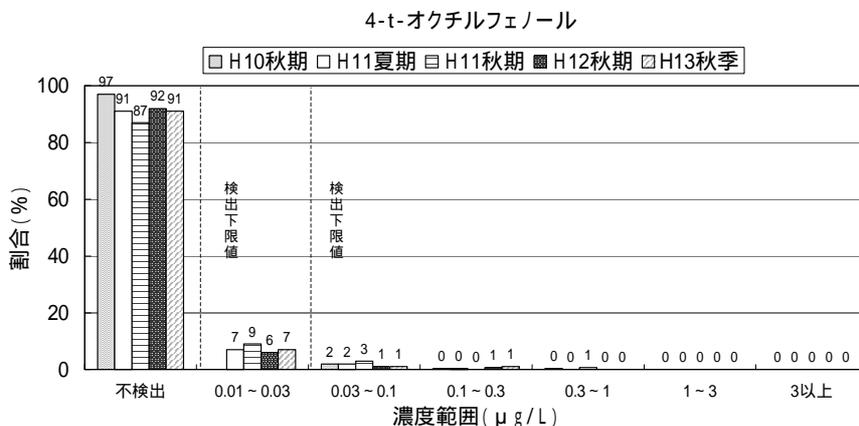
平成 11 年度秋期調査: 平成 11 年 11 ~ 12 月の平均日流量

平成 12 年度秋期調査: 平成 12 年 9 ~ 12 月の平均日流量

項目	調査年度	平成10年度	平成11年度		平成12年度
		秋	夏	秋	秋
流量 ($\text{m}^3/\text{sec.}$)		4439	-	4386	6075

4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノール A、17-エストラジオール(ELISA 法)の濃度別頻度分布を図 1.4.1 ~ 1.4.5 に示す。

4-t-オクチルフェノールは、各年度の調査ともほぼ9割が不検出であった。また検出された地点では0.01~0.03 µg/Lの範囲が最も頻度が高く10%弱程度であった。4-t-オクチルフェノールは平成14年6月14日の内分泌攪乱化学物質問題検討会において予測無影響濃度0.992 µg/Lが提示されており、平成13年度調査ではこの数値を超えた地点はなかった。



注) 不検出: 平成10年度秋期 0.03 µg/L未満
平成11年度夏期、秋期、平成12年度秋期、平成13年度秋期 0.01 µg/L未満

図 1.4.1 4-t-オクチルフェノールの濃度別分布

ノニルフェノールでは8割以上が不検出であった。また検出された地点では0.1~0.3 µg/Lの範囲が最も頻度が高かった。ノニルフェノールは予測無影響濃度0.608 µg/Lが既に提示されており、この濃度を超える地点は今回の調査では全体の約3%であった。

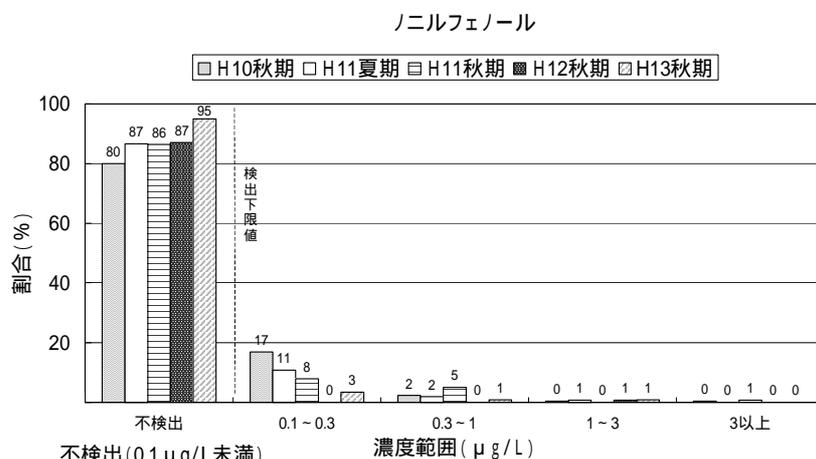


図 1.4.2 ノニルフェノールの濃度別分布

フタル酸ジ-n-ブチルも4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールと同様に、検出頻度は低く、検出された地点では0.2~0.6 µg/Lの範囲が最も頻度が高かった。

フタル酸ジ-n-ブチル

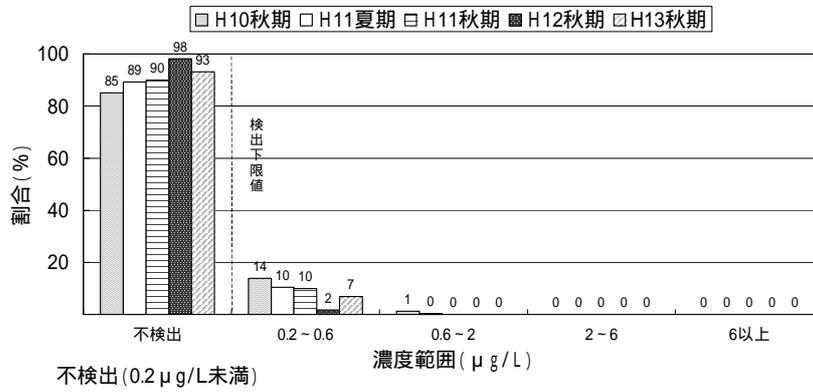


図 1.4.3 フタル酸ジ-n-ブチルの濃度別分布

ビスフェノール A は、各年度調査とともに検出率(31%~57%)が前出の3物質より高く、また検出された地点では0.01~0.03 μg/Lの範囲が最も頻度が高かった。

ビスフェノールA

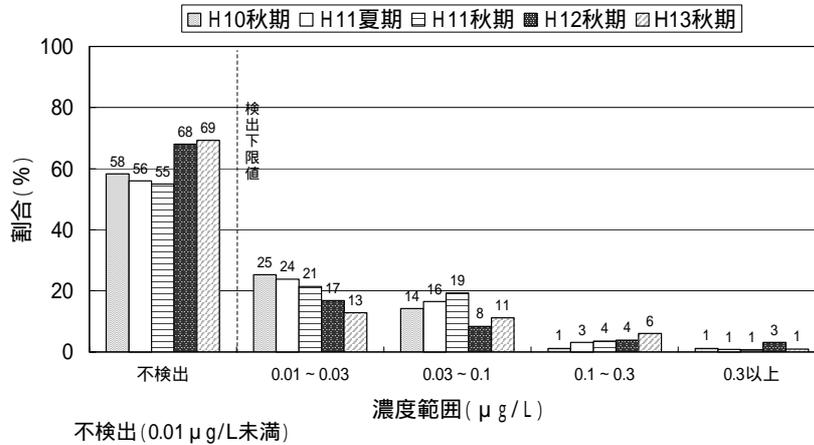


図 1.4.4 ビスフェノールAの濃度別分布

17-エストラジオール(ELISA法)は、ビスフェノールAと同様に各年度調査とともに検出率(34%~87%)が高く、頻度は調査年によって異なるが0.0002~0.0006 μg/Lの範囲が高かった。

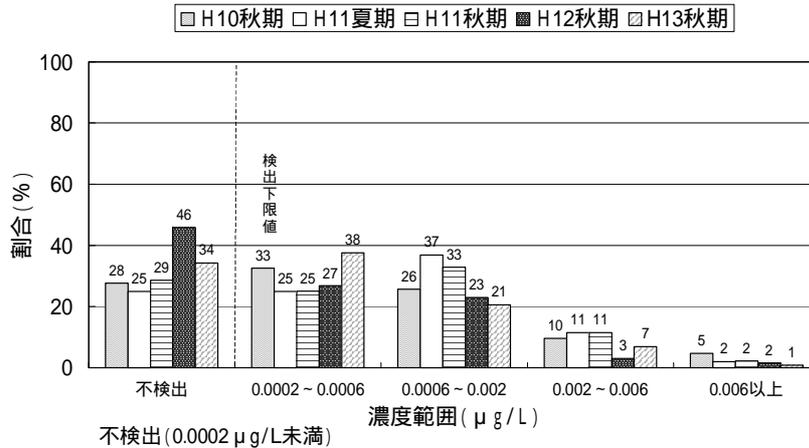


図 1.4.5 17-エストラジオール(ELISA法)の濃度別分布

2) 考察

これまでの調査結果では、全国の河川水中において化学合成品由来の内分泌攪乱物質のなかではビスフェノール A の検出率が高く(3 ~ 5割)、人畜由来の物質では 17 β -エストラジオール(ELISA 法)の検出率が高かった(5 ~ 8割)。同じ地点における検出率の経年変化をみると、ノニルフェノールについては減少傾向がみられたが、ビスフェノール A、17 β -エストラジオール(ELISA 法)等では明瞭な変化傾向はみられなかった。

各物質が検出された濃度範囲をみると、ビスフェノール A、17 β -エストラジオール(ELISA 法)およびエストロンは、同じ地点でも 30 ~ 170 倍程度の変動(検出下限値と比較して)がみられ、これらの物質の経年変化傾向が不明瞭な要因の一つと考えられた。

特に、17 β -エストラジオールについては、調査結果からみて ELISA 法は LC/MS 法と検出率、濃度範囲状況が大きく異なっており 17 β -エストラジオール以外の物質も測定している可能性があることも要因と考えられた。

(2) 追加調査対象物質

国土交通省では、河川中の内分泌攪乱物質の調査にあたって、環境省の調査と整合を図るために追加調査対象物質を設定して調査を行ってきた。

調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の調査地点数に対する数及び割合(検出割合)を表 1.4.5 に示す。検出、検出率については基本対象物質と同様に扱った。

化学合成品由来の各物質の検出率をみると、4-t-ブチルフェノール、ベンゾフェノンを除き、他の物質は 2 割を下回っていた。

4-t-ブチルフェノールは、平成 10 年度から平成 12 年度調査を通じて検出割合が 2 割以下で減少傾向を示し、平成 12 年度調査では検出されなかった。ベンゾフェノンは平成 10 年度から平成 12 年度調査を通じて 5 ~ 14 地点中 2 ~ 3 地点で検出されているが、平成 13 年度に全国 131 地点で行った調査では、検出下限値を上回るのは 4 地点とほとんど増加せず、検出割合でみると減少傾向を示した。

各物質の濃度範囲を表 1.4.6 に示した。

なお、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-n-ヘプチルフェノール、フタル酸ジエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル、オクタクロロスチレン、n-ブチルベンゼンは、平成 10 年度から平成 11 年度に調査を行ったが、どの物質も検出割合は低く、平成 12 年度以降は調査対象から除外した。

17 β -エストラジオールは、平成 11 年度に検出割合が 3 割を超える値を示したが、環境庁の報告において内分泌攪乱作用が弱いとされたことから、平成 12 年度以降は調査対象物質から除外した。また、エチニルエストラジオール(LC/MS 法)は、平成 12 年度調査では検出されず、GC/MS 法も平成 11 年度調査で検出割合が 2 割未満であったため、平成 12 年度以降は調査対象物質から除外した。

表 1.4.5 (1) 調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の
調査地点数に対する数及び割合(水質・追加調査対象物質)

物質名	検出地点数 / 調査地点数					
	平成10年度		平成11年度		平成12年度	平成13年度
	夏	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-ブチルフェノール	0/5 0%	1/5 20%	2/12 17%	2/12 17%	0/14 0%	- -
	42/144 29%		17/130 1%		15/130 12%	28/130 22%
ベンゾ(a)ピレン	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	0/14 0%	- -
	0/144 0%		0/130 0%		4/130 3%	0/130 0%
ベンゾフェノン	2/5 40%	3/5 60%	3/12 25%	3/12 25%	2/14 14%	4/131 3%
	34/144 24%		28/130 22%		18/130 14%	20/130 15%
4-n-ブチルフェノール	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	2/12 17%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/130 0%	1/130 1%
4-n-ヘキシルフェノール	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	1/12 8%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/130 0%	0/130 0%
4-n-オクチルフェノール	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	1/144 1%		0/130 0%		0/130 0%	0/130 0%
フタル酸ジエチル	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	0/144 0%		5/130 4%		11/129 9%	8/130 6%
フタル酸ジプロピル	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/129 0%	0/130 0%
フタル酸ジベンチル	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/129 0%	0/130 0%
フタル酸ジヘキシル	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/129 0%	0/130 0%
フタル酸ジシクロヘキシル	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/129 0%	0/130 0%
2,4-ジクロロフェノール	1/5 20%	0/5 0%	2/12 17%	2/12 17%	- -	- -
	12/144 8%		25/130 19%		7/130 5%	4/130 3%
4-ニトロフェン	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	1/12 8%	- -	- -
	2/144 1%		6/130 5%		7/130 5%	1/130 1%
オクタクロステレン	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	0/144 0%		0/130 0%		0/130 0%	0/130 0%
n-ブチルベンゼン	0/5 0%	0/5 0%	0/12 0%	0/12 0%	- -	- -
	1/144 1%		1/130 1%		- -	- -

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度夏季調査：7月22日から8月24日

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数/調査地点数、下は検出割合を示す。

表 1.4.5 (2) 調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の
調査地点数に対する数及び割合(水質・追加調査対象物質)

物質名	検出地点数 / 調査地点数					
	平成10年度		平成11年度		平成12年度	平成13年度
	夏	秋	夏	秋	秋	秋
17 -エストラジオール (ELISA法)	-	189/261 72%	196/261 75%	100/140 71%	71/131 54%	77/117 66%
	92/144 64%		-	-	-	-
17 -エストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-	1/14 7%	- [*] -
	-		-	-	-	-
エストロン (LC/MS法)	-	-	-	-	5/14 36%	- [*] -
	-		-	-	-	-
17 -エストラジオール (GC/MS法)	-	-	-	8/12 67%	-	-
	-		85/130 65%	116/130 89%	56/130 43%	-
17 -エストラジオール	-	-	-	4/12 33%	-	-
	-		46/130 35%	47/130 36%	13/130 10%	-
エチニルエストラジオール (GC/MS法)	-	-	-	2/12 17%	-	-
	-		2/130 2%	8/130 6%	5/130 4%	-
エチニルエストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-	0/14 0%	-
	-		-	-	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度夏季調査：7月22日から8月24日

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数 / 調査地点数、下は検出割合を示す。

注3) 平成13年度調査における17 -エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、基本対象物質として扱った(表1.4.1参照)

表 1.4.6 (1) 全調査地点での各調査対象物質濃度範囲
(水質・追加調査対象物質：μg/L)

物質名	平成10年度		平成11年度		平成12年度	平成13年度
	夏	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-ブチルフェノール (0.01 μg/L)	ND	ND ~ 0.01	ND ~ 0.03	ND ~ 0.04	ND	-
ベンゾ(a)ピレン (0.01 μg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	-
ベンゾフェノン (0.01 μg/L)	ND ~ 0.01	ND ~ 0.02	ND ~ 0.84	ND ~ 0.15	ND ~ 0.22	ND ~ 0.08
4-n-ブチルフェノール (0.01 μg/L)	ND	ND	ND	ND ~ 0.03	-	-
4-n-ヘキシルフェノール (0.01 μg/L)	ND	ND	ND	ND ~ 0.01	-	-
4-n-オクチルフェノール (0.01 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジエチル (0.2 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジプロピル (0.2 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジベンチル (0.2 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジヘキシル (0.2 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジシクロヘキシル (0.2 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
2,4-ジクロロフェノール (0.01 μg/L)	ND ~ 0.01	ND	ND ~ 0.05	ND ~ 0.07	-	-
4-ニトロトルエン (0.01 μg/L)	ND	ND	ND	ND ~ 0.01	-	-
オクタクロスチレン (0.03 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-
n-ブチルベンゼン (0.01 μg/L)	ND	ND	ND	ND	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度夏季調査：7月22日から8月24日

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。

注3) 各項目の濃度範囲欄のNDは検出された地点が存在しなかった場合を示し、-は調査を行っていないことを示す。

表 1.4.6 (2) 全調査地点での各調査対象物質濃度範囲

(水質・追加調査対象物質: $\mu\text{g/L}$)

物質名	平成10年度		平成11年度		平成12年度	平成13年度
	夏	秋	夏	秋	秋	秋
17 -エストラジオール (ELISA法) (0.0002 $\mu\text{g/L}$)	-	ND ~ 0.0240	ND ~ 0.0098	ND ~ 0.0130	ND ~ 0.0100	ND ~ 0.0091
17 -エストラジオール (LC/MS法) (0.0005 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	-	ND ~ 0.0013	- *
エストロン(LC/MS法) (0.0005 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	-	ND ~ 0.0054	- *
17 -エストラジオール (GC/MS法)	-	-	-	ND ~ 0.0091	-	-
17 -エストラジオール (0.0001 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	ND ~ 0.0055	-	-
イチニルエストラジオール (LC/MS法) (0.0005 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	-	ND	-
イチニルエストラジオール (GC/MS法) (0.0001 $\mu\text{g/L}$)	-	-	-	ND ~ 0.0009	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度夏季調査: 7月22日から8月24日

平成10年度秋季調査: 11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査: 7月28日から9月17日、秋季調査: 11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査: 9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査: 10月10日から12月4日

注2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。

注3) 各項目の濃度範囲欄のNDは検出された地点が存在しなかった場合を示し、-は調査を行っていないことを示す。

注4) 平成13年度調査における17 -エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、基本対象物質として扱った(表1.4.2参照)

1.4.2 底質調査

(1) 基本調査対象物質

調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の調査地点数に対する数と割合(検出割合)を表 1.4.7 に示した。

各物質の検出率をみると、化学合成品由来の内分泌攪乱物質では 4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A およびフタル酸ジ-2-エチルヘキシルが比較的高い検出率を示した。特にビスフェノール A は、各調査年度ともに7割以上となっており、ノニルフェノールも平成 13 年度調査を除くと同様の検出率であった。

表 1.4.7 調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の
調査地点数に対する数と割合(底質・基本調査対象物質)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度	
	秋	夏	秋	秋	秋	
4-t-オクチルフェノール	5/20 25%	6/20 30%	3/11 27%	2/14 14%	3/9 33%	
	9/133 7%	19/36 53%		21/37 57%	20/37 54%	
	<hr/>					
ノニルフェノール	18/20 90%	16/20 80%	9/11 82%	10/14 71%	7/13 54%	
	32/133 24%	29/36 81%		25/37 68%	24/37 65%	
	<hr/>					
ビスフェノールA	19/20 95%	17/20 85%	9/11 82%	11/14 79%	10/13 77%	
	44/133 33%	18/36 50%		11/37 30%	18/37 49%	
	<hr/>					
エストロゲン	17 -エストラジオール (ELISA法)	11/20 55%	5/20 25%	5/11 45%	2/14 14%	1/13 8%
	17 -エストラジオール (LC/MS法)	- -	- -	- -	-* -	1/13 8%
	エストロン (LC/MS法)	- -	- -	- -	-* -	6/13 46%
		- -	- -	- -	- -	- -
		- -	- -	- -	- -	- -
	<hr/>					
フタル酸ジ-n-ブチル	6/20 30%	4/20 20%	2/11 18%	0/13 0%	- -	
	52/133 39%	15/36 42%		17/37 46%	13/37 35%	
	<hr/>					
4-n-オクチルフェノール	0/20 0%	0/20 0%	0/11 0%	- -	- -	
	0/133 0%	0/36 0%		0/37 0%	0/37 0%	
	<hr/>					
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	19/20 95%	17/20 85%	8/11 73%	- -	- -	
	106/133 80%	33/36 92%		36/37 97%	32/37 86%	
	<hr/>					
フタル酸ブチルベンジル	4/20 20%	1/20 5%	0/11 0%	- -	- -	
	10/133 8%	19/36 53%		21/37 57%	7/37 19%	
	<hr/>					
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	1/20 5%	0/20 0%	0/11 0%	- -	- -	
	8/133 6%	5/36 14%		1/37 3%	1/37 3%	
	<hr/>					

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数/調査地点数、下は検出割合を示す。

注3) 平成12年度調査における17-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、追加対象物質として扱った(表1.4.11参照)

全地点での各調査対象物質の濃度範囲を表 1.4.8 に示す。

各物質の測定値の最小値は、すべての対象物質、すべての調査年度において検出下限値未満であった。最大値は、4-t-オクチルフェノールは検出下限値の15～90倍程度であったものの、ノニルフェノール、ビスフェノールAは検出下限値の30～450倍程度と比較的変動幅が大きかった。また、17-β-エストラジオールはELISA法、LC/MS法ともに検出下限値の1～4倍程度であったが、エストロンは検出下限値の10～20倍程度であった。

表 1.4.8 全調査地点での各調査対象物質濃度範囲（底質・基本調査対象物質：μg/kg）

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-オクチルフェノール (1.0 μg/kg)	ND～21	ND～92	ND～67	ND～59	ND～16
ノニルフェノール (3.0 μg/kg)	ND～880	ND～2700	ND～1400	ND～1100	ND～390
ビスフェノールA (0.2 μg/kg)	ND～11	ND～89	ND～26	ND～16	ND～6.7
17-β-エストラジオール (ELISA法)	ND～1.3	ND～1.0	ND～1.2	ND～0.4	ND～0.4
17-β-エストラジオール (LC/MS法) (0.05 μg/kg)	-	-	-	ND～0.07	-*
エストロン(LC/MS法) (0.05 μg/kg)	-	-	-	ND～0.92	-*
フタル酸ジ-n-ブチル (25 μg/kg)	ND～100	ND～110	ND～40	ND	-
4-n-オクチルフェノール (1.0 μg/kg)	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (25 μg/kg)	ND～3400	ND～2900	ND～700	-	-
フタル酸ブチルベンジル (10 μg/kg)	ND～14	ND～30	ND	-	-
アジピン酸ジ-2- エチルヘキシル (10 μg/kg)	ND～10	ND	ND	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。

注3) 各項目の濃度範囲欄のNDは検出された地点が存在しなかった場合を示し、-は調査を行っていないことを示す。

注4) 平成12年度調査における17-β-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、追加対象物質として扱った(表 1.4.12 参照)

各物質の検出率を連続測定地点で整理すると、4-t-オクチルフェノールは経年的に減少傾向がみられるものの、ノニルフェノール、ビスフェノールAは各調査年度ともに8割以上の検出率で横ばい傾向であった。17-エストラジオール、エストロンは明瞭な経年変化傾向はみられなかった。また、水質と同様に、17-エストラジオールはELISA法とLC/MS法は検出率が大きく異なっていた(表 1.4.9 参照)。

また、濃度範囲は表 1.4.10 に示すように全調査地点の整理結果とほぼ同様の結果であった。

表 1.4.9 連続測定地点において調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の調査地点数に対する数及び割合(底質・基本調査対象物質)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-オクチルフェノール	3/5 60%	4/5 80%	3/5 60%	2/5 40%	2/5 40%
	9/133 7%	19/36 53%		21/37 57%	20/37 54%
	<hr/>				
ノニルフェノール	5/5 100%	4/5 80%	5/5 100%	5/5 100%	4/5 80%
	32/133 24%	29/36 81%		25/37 68%	24/37 65%
	<hr/>				
ビスフェノールA	5/5 100%	4/5 80%	4/5 80%	5/5 100%	4/5 80%
	44/133 33%	18/36 50%		11/37 30%	18/37 49%
	<hr/>				
17-エストラジオール (ELISA法)	4/5 80%	1/5 20%	2/5 40%	1/5 20%	1/5 20%
	115/133 86%			-	-
	<hr/>				
17-エストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-*	1/13
	-	-	-	-*	8%
	-	-	-	-	-
<hr/>					
エストロン (LC/MS法)	-	-	-	-*	6/13
	-	-	-	-*	46%
	-	-	-	-	-
<hr/>					
	-	-	-	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数/調査地点数、下は検出割合を示す。

注3) 平成12年度調査における17-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、追加対象物質として扱った(表 1.4.11 参照)

表 1.4.10 連続測定地点における各調査対象物質濃度範囲
(底質・基本調査対象物質: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-オキシルフェノール ($1.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 21	ND ~ 92	ND ~ 67	ND ~ 59	ND ~ 16
ノニルフェノール ($3.0\ \mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 880	ND ~ 2700	ND ~ 1400	ND ~ 1100	ND ~ 390
ビスフェノールA ($0.2\ \mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 11	ND ~ 89	ND ~ 26	ND ~ 16	ND ~ 5.5
17 -エストラジオール (ELISA法) ($0.3\ \mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 0.6	ND ~ 1.0	ND ~ 0.8	- *	ND ~ 0.4
17 -エストラジオール (LC/MS法) ($0.05\ \mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	-	- *	ND ~ 0.05
エストロン(LC/MS法) ($0.05\ \mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	-	ND ~ 0.92	ND ~ 0.59

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査: 11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査: 7月28日から9月17日、秋季調査: 11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査: 9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査: 10月10日から12月4日

注2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。

注3) 各項目の濃度範囲欄のNDは検出された地点が存在しなかった場合を示し、-は調査を行っていないことを示す。

注4) 平成12年度調査における17-エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、追加対象物質として扱った(表1.4.12参照)

平成 10～13 年度まで継続的に調査を行ってきた 4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A、17 β -エストラジオール(ELISA 法)の濃度別頻度分布を図 1.4.6 に示した。

4-t-オクチルフェノールは、水質と同様に各年度ともに検出された頻度が低く、そのなかでは 1.0～5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の範囲が最も頻度が高かった。

一方、ノニルフェノール、ビスフェノール A では、各年度ともに検出された頻度が比較的高く、そのなかで、ノニルフェノールは 20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上の範囲、ビスフェノール A は 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上の範囲が最も頻度が高く、両物質ともに比較的高濃度の頻度が高い結果であった。

17 β -エストラジオール(ELISA 法)については、水質と異なり各年度ともに検出された頻度が低かった。

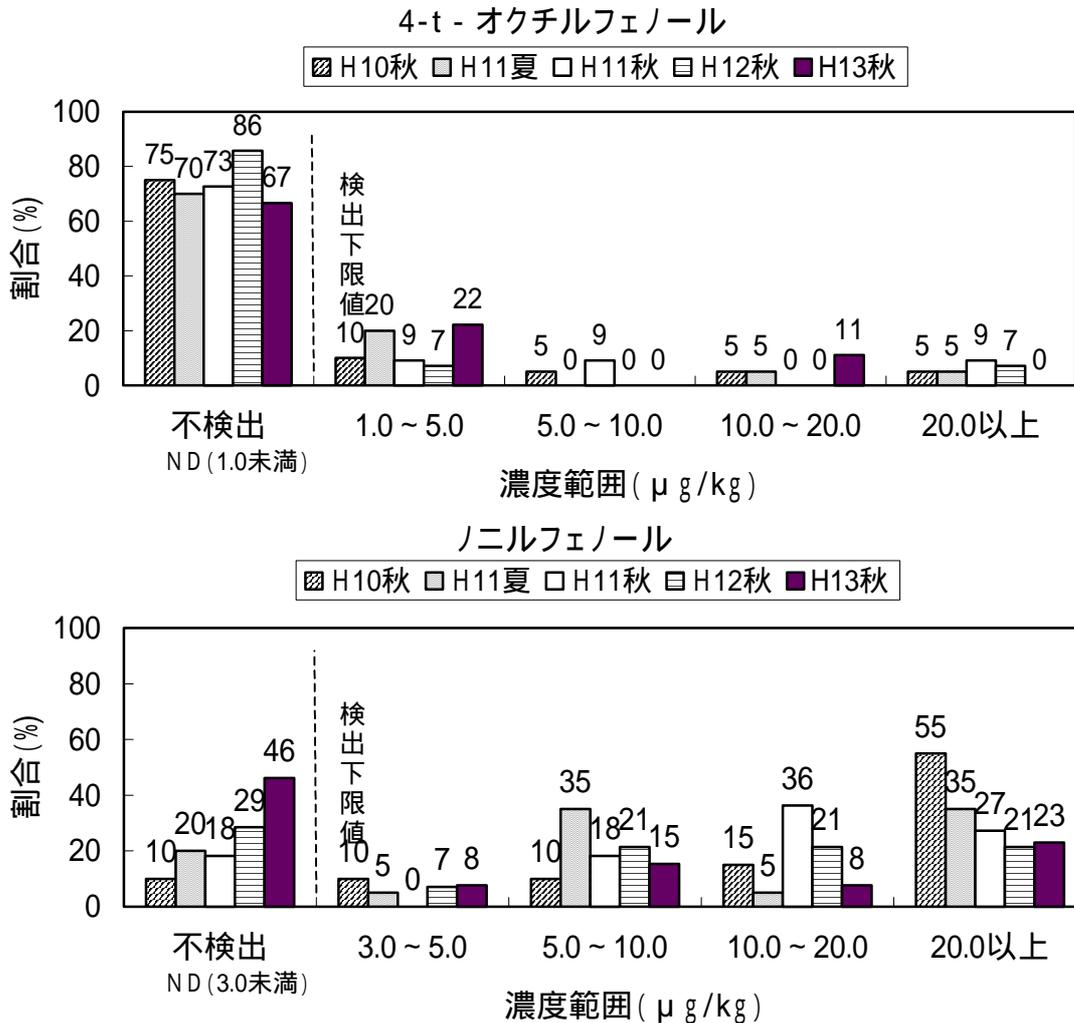


図 1.4.6 (1)濃度別頻度分布(底質・基本調査対象物質)

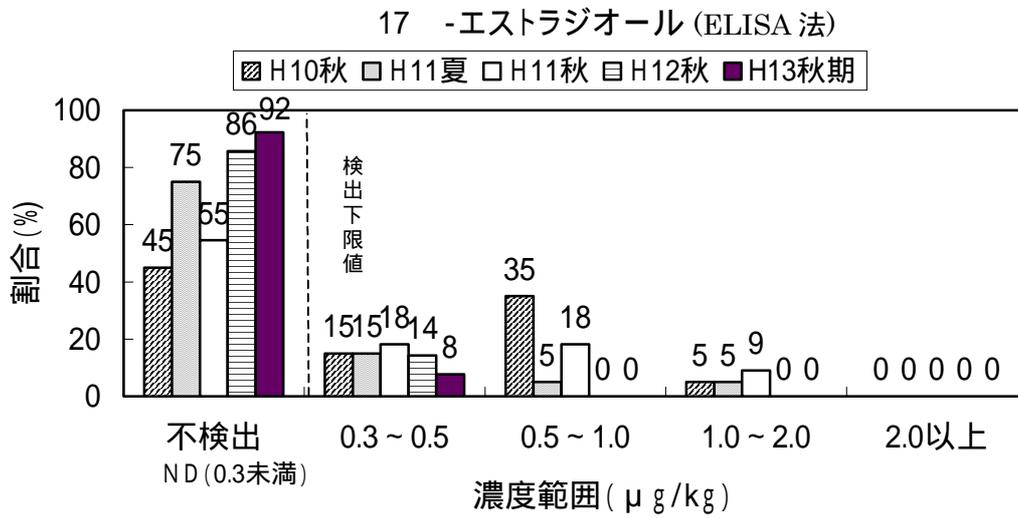
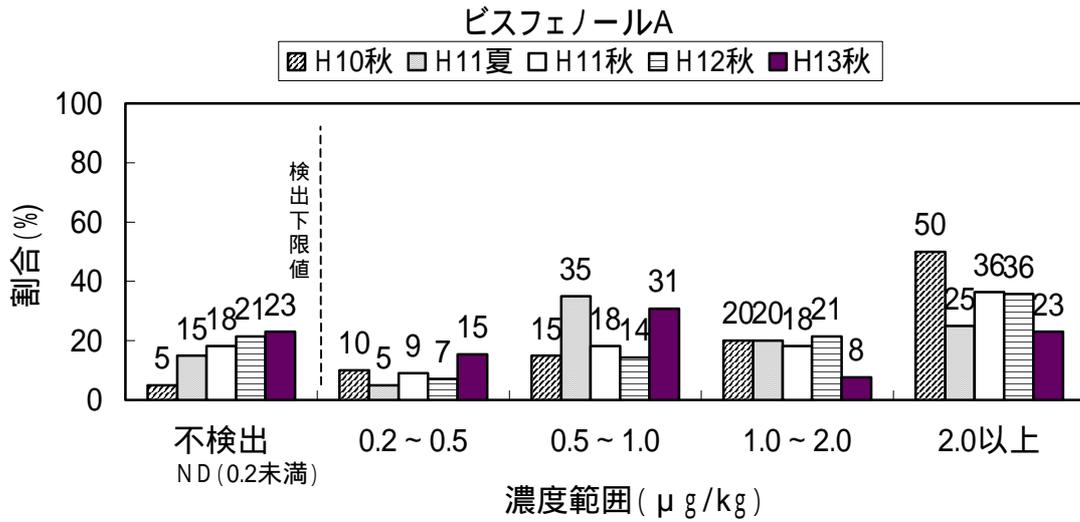
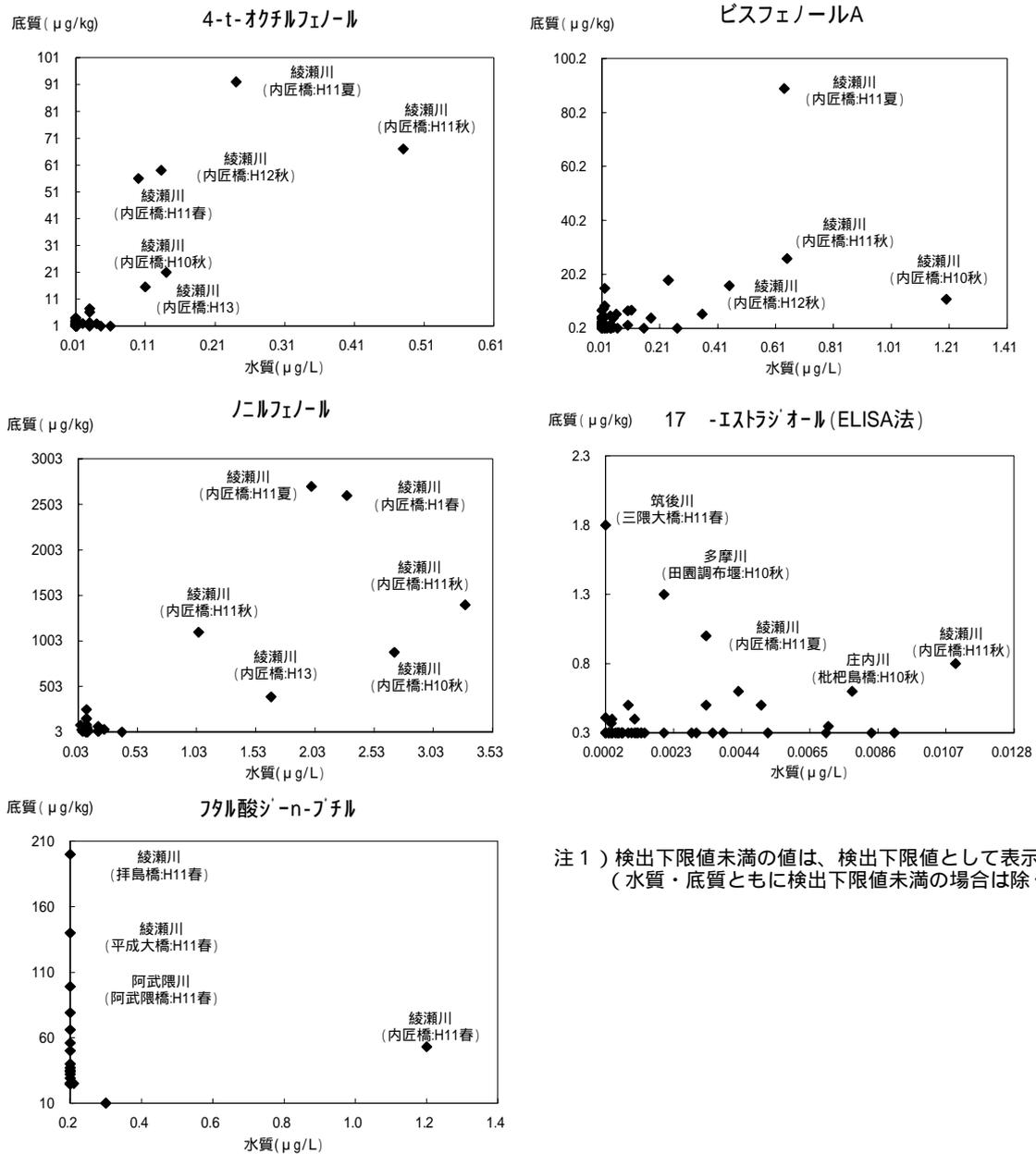


図 1.4.6 (2)濃度別頻度分布(底質・基本調査対象物質)

4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノール A、17 - エストラジオール(ELISA 法)濃度の水質と底質の関係を図 1.4.7 に示した。

いずれの物質についても、底質は水質の 100 ~ 1000 倍の濃度であり、河川中では底泥中に蓄積されている可能性が示唆された。

また、水質と底質の関係をみると、4-t-オクチルフェノール(n=29, r=0.81)、ビスフェノール A(n=56, r=0.55)は、他の項目と比較して相関係数が高かった。



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 1.4.7 水質と底質の関係

(2) 追加調査対象物質

国土交通省では、河川中の内分泌攪乱物質の調査にあたって、環境省の調査と整合を図るために追加調査対象物質として調査を行ってきた。

主な化学合成品由来の調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の調査地点数に対する数及び割合(検出割合)を表 1.4.11 に示した。

4-t-ブチルフェノールの検出割合は、平成 10 年度から平成 13 年度の調査を通じて 2 割以下で推移しており、平成 13 年度調査では検出されなかった。

ベンゾ(a)ピレンは、平成 12 年度までの 5～14 地点の調査で、4～9 割の検出割合を示し、平成 13 年度に全国 131 地点で行った調査でも 5 割以上の検出割合であった。環境省の報告³⁾によると、ベンゾ(a)ピレンはコールタールおよびアスファルト中の成分で、非意図的生成物としてガソリンおよびディーゼルの排ガス、たばこの煙、石炭などの燃焼ガス中に含まれるとされており、環境中に広く分布していると考えられたため、平成 13 年度に全国 131 地点で調査を行った。その結果、平成 13 年度調査においても全調査地点に対して半分以上の地点で検出下限値を上回る濃度を示した。これらのことから、ベンゾ(a)ピレンは多くの河川に分布しており、都市部で検出率が高い傾向が示唆された。

また、ベンゾフェノンの検出割合は、2～3 割の値で推移していた。

表 1.4.12 に各対象物質の濃度範囲を示した。濃度範囲に関しては経年的傾向がみられなかった。

表 1.4.11 (1) 調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の

調査地点数に対する数及び割合(底質・追加調査対象物質)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-ブチルフェノール	1/5 20% 0/133 0%	2/11 18% -	2/11 18% 1/36 3%	1/14 7% 2/37 5%	0/13 0% 2/37 5%
ベンゾ(a)ピレン	4/5 80% 103/133 77%	6/11 55% -	5/11 45% 32/36 89%	12/14 86% 34/37 92%	72/131 55% 33/37 89%
ベンゾフェノン	1/5 20% 3/133 2%	3/11 27% -	2/11 18% 13/36 36%	3/14 21% 20/37 54%	3/13 23% 11/37 30%
4-n-ベンチルフェノール	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
4-n-ヘキシルフェノール	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
4-n-ヘプチルフェノール	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
フタル酸ジエチル	0/5 0% 1/133 1%	0/11 0% -	1/11 9% 0/36 0%	- - 2/37 5%	- - 0/37 0%
フタル酸ジプロピル	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
フタル酸ジベンチル	0/5 0% 1/133 1%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
フタル酸ジヘキシル	0/5 0% 1/133 1%	0/11 0% -	0/11 0% 1/36 3%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
2,4-ジクロロフェノール	0/5 0% 2/133 2%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
4-ニトロトルエン	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	1/11 9% 1/36 3%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
オクタクロステレン	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	0/11 0% 0/36 0%	- - 0/37 0%	- - 0/37 0%
n-ブチルベンゼン	0/5 0% 0/133 0%	0/11 0% -	0/11 0% 3/36 8%	- - -	- - -
トリブチルスス'	4/5 80% 62/133 47%	1/11 9% -	0/11 0% 32/36 89%	- - 33/37 89%	- - 22/37 59%
トリフェニルスス'	0/5 0% 11/133 8%	0/11 0% -	0/11 0% 9/36 25%	- - 4/37 11%	- - 8/37 22%

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数/調査地点数、下は検出割合を示す。

表 1.4.11 (2) 調査対象物質濃度が検出下限値を上回った地点の
調査地点数に対する数及び割合(底質・追加調査対象物質)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
17 -エストラジオール (GC/MS法)	-	-	5/11	-	-
	-	-	45%	-	-
	-	-	28/36	35/37	24/37
17 -エストラジオール	-	-	78%	95%	65%
	-	-	2/11	-	-
	-	-	18%	-	-
17 -エストラジオール	-	-	17/36	30/37	13/37
	-	-	47%	81%	35%
	-	-	1/11	-	-
エチニルエストラジオール (GC/MS法)	-	-	9%	-	-
	-	-	1/36	0/37	0/37
	-	-	3%	0%	0%
エチニルエストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	1/14	1/13
	-	-	-	7%	8%
	-	-	-	-	-
17 -エストラジオール (LC/MS法)	-	-	-	-*	1/13
	-	-	-	-*	8%
	-	-	-	-	-
エストロン (LC/MS法)	-	-	-	-*	6/13
	-	-	-	-*	46%
	-	-	-	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査：11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査：7月28日から9月17日、秋季調査：11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査：9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査：10月10日から12月4日

注2) 各項目の上段(ゴシック体太文字)は国土交通省の調査結果、下段(点線以下の明朝体)は環境省調査結果(河川・湖沼のみ)を示し、それぞれ上が検出地点数/調査地点数、下は検出割合を示す。

注3) 平成13年度調査における17 -エストラジオール(LC/MS法)、エストロン(LC/MS法)は、基本対象物質として扱った(表1.4.7参照)

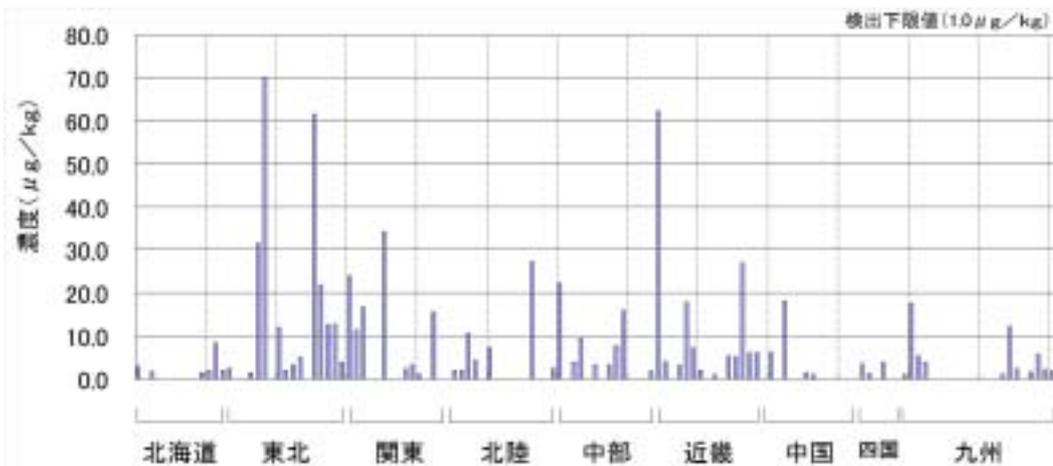


図 1.4.8 ベンゾ(a)ピレンの全国の濃度分布状況

表 1.4.12 (1) 全調査地点での各調査対象物質濃度範囲 (底質・追加調査対象物質: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
4-t-ブチルフェノール (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 1.4	ND ~ 4.2	ND ~ 2.4	ND ~ 2.0	ND
ベンゾ(a)ピレン (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 39.0	ND ~ 27.0	ND ~ 170.0	ND ~ 27.0	ND ~ 70.0
ベンゾフェノン (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND ~ 4.8	ND ~ 4.0	ND ~ 7.8	ND ~ 4.8	ND ~ 2.6
4-n-ブチルフェノール (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
4-n-ヘキシルフェノール (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
4-n-オクチルフェノール (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジエチル (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND ~ 18	-	-
フタル酸ジプロピル (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジベンチル (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジヘキシル (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
フタル酸ジシクロヘキシル (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
2,4-ジクロロフェノール (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
4-ニトロトルエン (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND ~ 3.5	-	-
オクタクロスチレン (5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
n-ブチルベンゼン (1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
トリブチルスズ (0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-
トリフェニルスズ (0.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	ND	ND	ND	-	-

注1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成10年度秋季調査: 11月10日から12月11日

平成11年度夏季調査: 7月28日から9月17日、秋季調査: 11月10日から12月16日

平成12年度秋季調査: 9月20日から12月13日

平成13年度秋季調査: 10月10日から12月4日

注2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。

注3) 各項目の濃度範囲欄のNDは検出された地点が存在しなかった場合を示す。

表 1.4.12 (2) 全調査地点での各調査対象物質濃度範囲 (底質・追加調査対象物質: $\mu\text{g}/\text{kg}$)

物質名	平成10年度	平成11年度		平成12年度	平成13年度
	秋	夏	秋	秋	秋
17 -エストラジオール (GC/MS法) (0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	ND ~ 0.12	-	-
17 -エストラジオール (0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	ND ~ 3.00	-	-
エチルエストラジオール (LC/MS法) (0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	-	ND ~ 0.07	ND ~ 0.26
エチルエストラジオール (GC/MS法) (0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	ND ~ 0.17	-	-
17 -エストラジオール (LC/MS法) (0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	-	ND ~ 0.07	- *
エストロン(LC/MS法) (0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$)	-	-	-	ND ~ 0.92	- *

注 1) 各調査の調査期間は下記の通り。

平成 10 年度秋季調査 : 11 月 10 日から 12 月 11 日

平成 11 年度夏季調査 : 7 月 28 日から 9 月 17 日、秋季調査 : 11 月 10 日から 12 月 16 日

平成 12 年度秋季調査 : 9 月 20 日から 12 月 13 日

平成 13 年度秋季調査 : 10 月 10 日から 12 月 4 日

注 2) 物質名欄のカッコ内は検出下限値を示す。

注 3) 各項目の濃度範囲欄の ND は検出された地点が存在しなかった場合を示す。

注 4) 平成 13 年度調査における 17 -エストラジオール(LC/MS 法)、エストロン(LC/MS 法)は、基本対象物質として扱った(表 1.4.8 参照)

1.5 まとめ

1.5.1 水質調査

- (1) 全国の一級河川 109 水系のうち 96 水系 117 地点において基本調査対象物質(4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノール A、17 β -エストラジオール(ELISA 法))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、ノニルフェノール及びフタル酸ジ-n-ブチルが 1 割以下、人畜由来ホルモンである 17 β -エストラジオール(ELISA 法)が約 7 割の地点で検出された。
- (2) これらの物質のうちノニルフェノールの検出割合は、経年的に減少する傾向が確認されたが、他の物質については明瞭な経年変化傾向はみられなかった。
- (3) 基本調査対象物質の他に追加調査対象物質 3 物質(ベンゾフェノン、17 β -エストラジオール(LC/MS 法)、エストロン)について調査を実施した結果、ベンゾフェノン(医療品合成原料、保香剤等)が 131 地点中 4 地点で、17 β -エストラジオール(LC/MS 法)が 117 地点中 1 地点、エストロン(人畜由来ホルモン)が 117 地点中 16 地点で検出された。

1.5.2 底質調査

- (1) 主要 7 水系 13 地点(4-t-オクチルフェノールは 5 水系 9 地点、ベンゾ(a)ピレンは 109 水系 131 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、ノニルフェノール及びビスフェノール A が高い割合で検出された。また、エストロン(人畜由来ホルモン)が 13 地点中 6 地点と比較的多くの地点から検出された。ベンゾ(a)ピレン(燃料の燃焼により非意図的に生成する物質)は、自動車の排ガス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たため、全国 131 地点で調査を行った結果、半数以上の地点で検出され、多くの河川に分布している可能性が示唆された。
- (2) 4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノール A、17 β -エストラジオール(ELISA 法)について底質と水質の関係をみると、各物質ともに底質は水質の 100 ~ 1000 倍の濃度となっており、河川中ではこれらの物質は底泥中に蓄積されている可能性が示唆された。
- (3) 水質と底質の関係をみると、4-t-オクチルフェノール(n=29、r=0.81)、ビスフェノール A(n=56、r=0.55)は、他の項目と比較して相関係数が高かった。

引用文献

- 1)谷古宇靖子,高橋明宏,東谷忠,田中宏明(1999)組み換え酵母を用いた下水中のエストロゲン活性の測定.環境工学論文集,第36集,1999.
- 2)環境省(2001)平成12年度環境負荷量調査の結果について,平成13年度第2回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料5
- 3)環境省(2001)平成12年版(2000年版)「化学物質と環境」,平成13年3月

2 魚類調査

河川等に生息する生物に対する内分泌攪乱物質の影響として、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、雌性化の目安になるとされている血液中ビテロゲニン濃度及び精巣観察等の調査を実施した。

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、特に産卵に備えて体内に卵を持っている雌の血液中にはごく普通に存在するが、通常、雄の血液中にはほとんど存在しないと考えられている。一方、雄でも実験的に女性ホルモンや女性ホルモン様作用を持つ物質に曝露されると、体内でビテロゲニンが生成され血液中から検出されることが知られている。そのため、女性ホルモン様作用を持つ内分泌攪乱物質の影響を受けたことを調べる目安になると考えられてる。

2.1 調査方法

2.1.1 調査対象魚

調査対象魚はコイとした。調査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、1 地点あたりの採捕数は 15～20 尾の採捕を原則とした。

2.1.2 調査時期

調査は 10 月から 11 月にかけて実施した。

2.1.3 試料採取及び分析方法

コイは、原則として調査日の 3 日前から当日までに採捕し、河川中または近傍で蓄養しておいた。調査では、生きた状態にあるコイから血液を採取した。血液は遠心して血清を分離し、ビテロゲニン濃度の測定試料とした。採血後の魚体は体長、体重、生殖腺重量等を測定した。雄の精巣は、外表の肉眼的観察及び一部を切り出し作製した組織標本の組織学的観察によって異常の有無等を調査した。

血清中のビテロゲニン濃度は、ELISA 法を用いた市販のコイビテロゲニン測定キット（トランスジェニック社製）で測定した。このキットの定量下限は $0.039 \mu\text{g/mL}$ （血清）であるが、定量下限付近での測定誤差等を考慮して、本調査では専門家の意見を踏まえて、ビテロゲニン濃度の測定値が $0.1 \mu\text{g/mL}$ 以上を示した個体を、体内で生成されたビテロゲニンが検出された個体として取り扱った。したがって、本資料中に記載される「ビテロゲニンが検出された雄コイ」とは、「血清中から $0.1 \mu\text{g/mL}$ 以上のビテロゲニンが検出された雄コイ」を示すものである。

2.2 調査結果

2.2.1 採捕状況

調査対象魚として調査全体で 200 尾のコイを採捕した。多摩川の拝島橋ではコイを採捕できなかったが、他の 8 地点では 15 尾以上を採捕できた。

雌雄の内訳は、雄が 95 尾、雌が 105 尾であった。

2.2.2 雄コイのビテロゲニン測定結果

(1) 平成 13 年度調査の結果

雄コイ 95 尾のビテロゲニン濃度の測定結果を表 2.2.1 に示す。

採捕した 95 尾のうち 72 尾 (75.8%) は血清中のビテロゲニン濃度が 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 未満であった。残り 23 尾 (24.2%) は 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上のビテロゲニンが検出された。このうち 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上が 1 尾 (1.1%)、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上が 6 尾 (6.3%)、0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上が 16 尾 (16.8%) であった。

ビテロゲニンが検出された雄コイの比率 (24.2%) は、今年度と同じ時期 (10~12 月) に調査を実施した平成 10 年度及び平成 12 年度調査の結果 (27.8% 及び 16.8%) と同様であった。またビテロゲニン濃度の範囲は <0.1~11 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であり、過年度の調査結果とほぼ同様であった。

各調査地点におけるビテロゲニン濃度の測定結果を表 2.2.2 に、ビテロゲニンが検出された雄コイの比率を図 2.2.1 に示す。

各調査地点の比率は 0~40% の範囲にあり、同じ時期に調査を実施した過年度の結果と同様であった。一部に過年度の調査結果と異なる傾向にあると考えられる調査地点もみられたが、調査全体では調査地点間の比率に有意な差はみられなかった。

表 2.2.1 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 (調査時期)	ビテロゲニン濃度範囲 (血清 1 mL あたり)				合計
	0.1 μg 未満	0.1 以上 1 μg 未満	1 以上 10 μg 未満	10 μg 以上	
平成 10 年度 (11~12 月)	83(74.8%)	21(18.9%)	2(1.8%)	5(4.5%)	111
	39(72.2%)	9(16.7%)	2(3.7%)	4(7.4%)	54
平成 11 年度 (5~7 月)	175(69.4%)	43(17.1%)	25(9.9%)	9(3.6%)	252
	66(61.7%)	19(17.8%)	17(15.9%)	5(4.7%)	107
平成 12 年度 (10~11 月)	77(82.8%)	5(5.4%)	7(7.5%)	4(4.3%)	93
	74(82.2%)	5(5.6%)	7(7.8%)	4(4.4%)	90
平成 13 年度 (10~11 月)	72(75.8%)	16(16.8%)	6(6.3%)	1(1.1%)	95

注 1) 平成 10~12 年度は上段に全地点 (平成 10 年度; 25 地点、平成 11 年度; 27 地点、平成 12 年度; 10 地点) の合計、下段に平成 13 年度と同じ 9 調査地点の集計値を示した。

注 2) 括弧内に各年度の合計に対する各ビテロゲニン濃度範囲にあった尾数の比率 (%) を示した。

表 2.2.2 平成 13 年度に採捕した雄コイの血清中のビテロゲニン測定結果

(単位:尾)

調査地点		ビテロゲニン濃度範囲(血清 1 mL あたり)		合計
		0.1 μg 未満	0.1 μg 以上	
阿武隈川	須賀川	6(60.0%)	4(40.0%)	10
	阿武隈川	17(100.0%)		17
	岩沼	8(80.0%)	2(20.0%)	10
綾瀬川	内匠橋	11(61.1%)	7(38.9%)	18
多摩川	拝島橋			
	多摩川原橋	6(60.0%)	4(40.0%)	10
	田園調布堰	5(62.5%)	3(37.5%)	8
筑後川	三隈大橋	10(76.9%)	3(23.1%)	13
	瀬の下	9(100.0)		9

注 1) 括弧内に合計に対する各ビテロゲニン濃度範囲にあった尾数の比率(%)を示した。

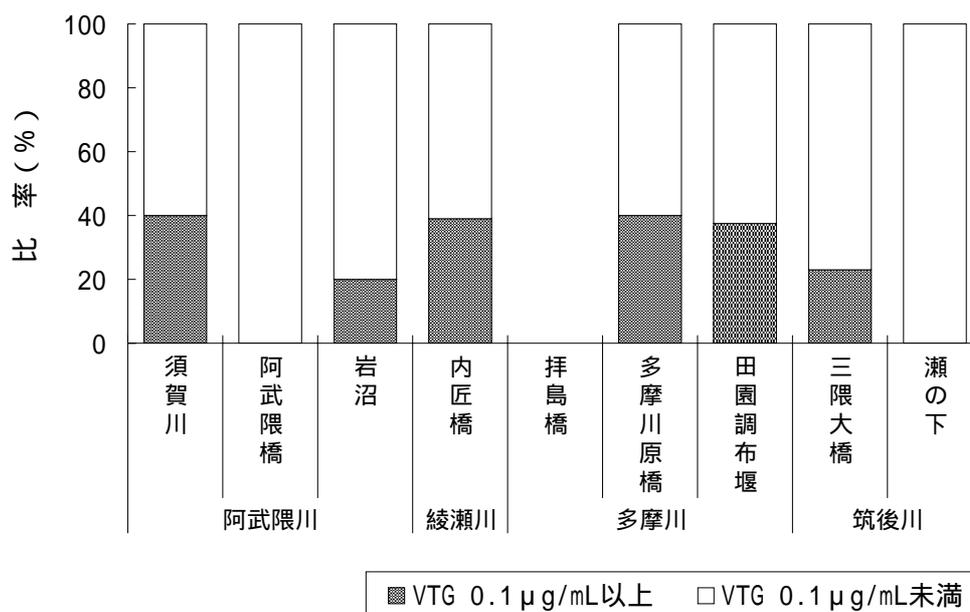


図 2.2.1 平成 13 年度調査での雄コイのビテロゲニン検出比率

(VTG 0.1 μg/mL 以上は、1 及び 10 μg/mL 以上もすべて含まれる)

平成 10～12年度の調査で雄コイの一部がビテロゲニンを生成していることが確認されたことから、平成 13年度は河川中に存在する女性ホルモン様物質との関連性を検討した。

調査と同時期に各調査地点で採取した河川水のエストロゲン様活性(独立行政法人土木研究所が Sumpter 株での酵母法で測定)とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係を図 2.2.2 に示す。また各調査地点の水質及び底質中の内分泌攪乱物質の測定結果(表 2.2.3 参照)とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係を図 2.2.3 及び図 2.2.4 に示す。

エストロゲン様活性とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係(図 2.2.2)では、エストロゲン様活性の高い地点でビテロゲニンが検出された雄コイの比率も高くなる傾向が伺われた。しかし、エストロゲン様活性が低くてもビテロゲニンが検出された雄コイの比率が高い地点もあり、統計学的な検定(分散分析表による単回帰分析、 $p < 0.05$)の結果、両者の関係に有意な相関関係は認められなかった。また内分泌攪乱物質濃度との関係(図 2.2.3 及び図 2.2.4)でも、水質の 17 β -エストラジオールでエストロゲン様活性を類似した傾向が伺われたが、統計学的な検定(分散分析表による単回帰分析、 $p < 0.05$)の結果、水質の 17 β -エストラジオールを含めて水質及び底質すべての物質で、ビテロゲニンが検出された雄コイの比率との間に有意な相関関係は認められなかった。

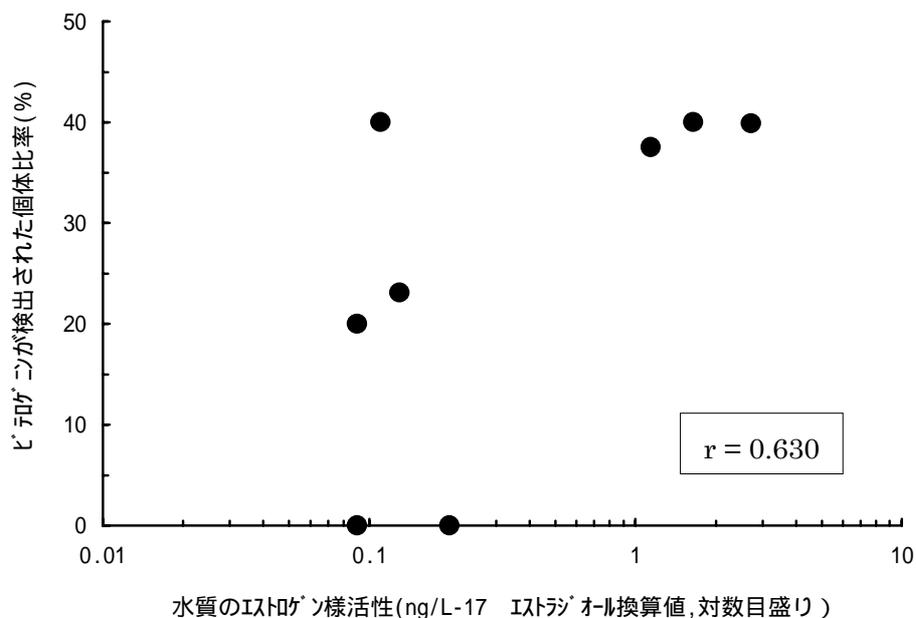


図 2.2.2(1) 水質中のエストロゲン活性様活性 (Sumpter 株での酵母法で測定) とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係 (エストロゲン様活性及びビテロゲニンの検出比率は平成 13 年度調査の結果を用いた。図中の数値(r)は相関係数を示す。)

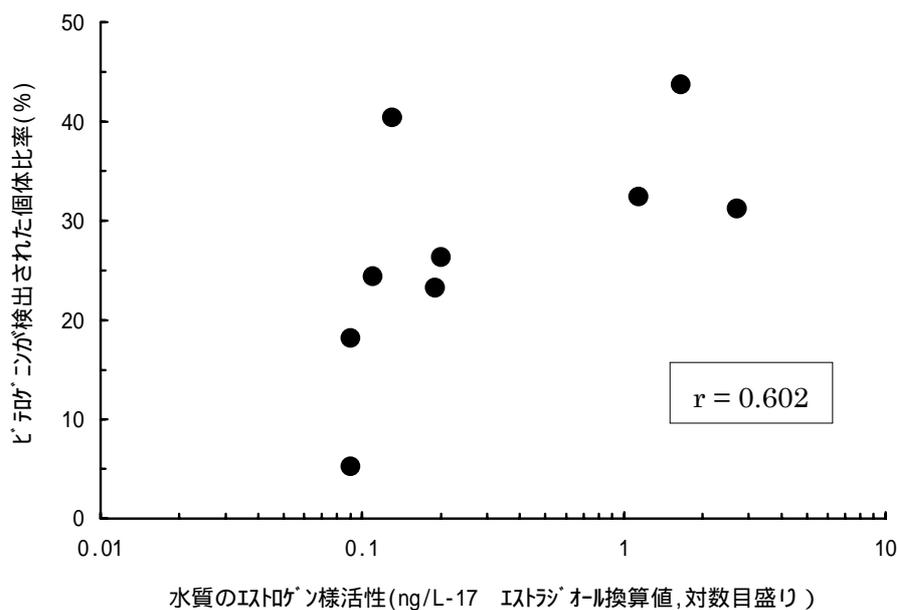


図 2.2.2(2) 水質中のエストロゲン活性様活性 (Sumpter 株での酵母法で測定) とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係 (エストロゲン様活性は平成 13 年度調査、ビテロゲニンの検出比率は平成 10-13 年度調査全体の比率を用いた。図中の数値(r)は相関係数を示す。)

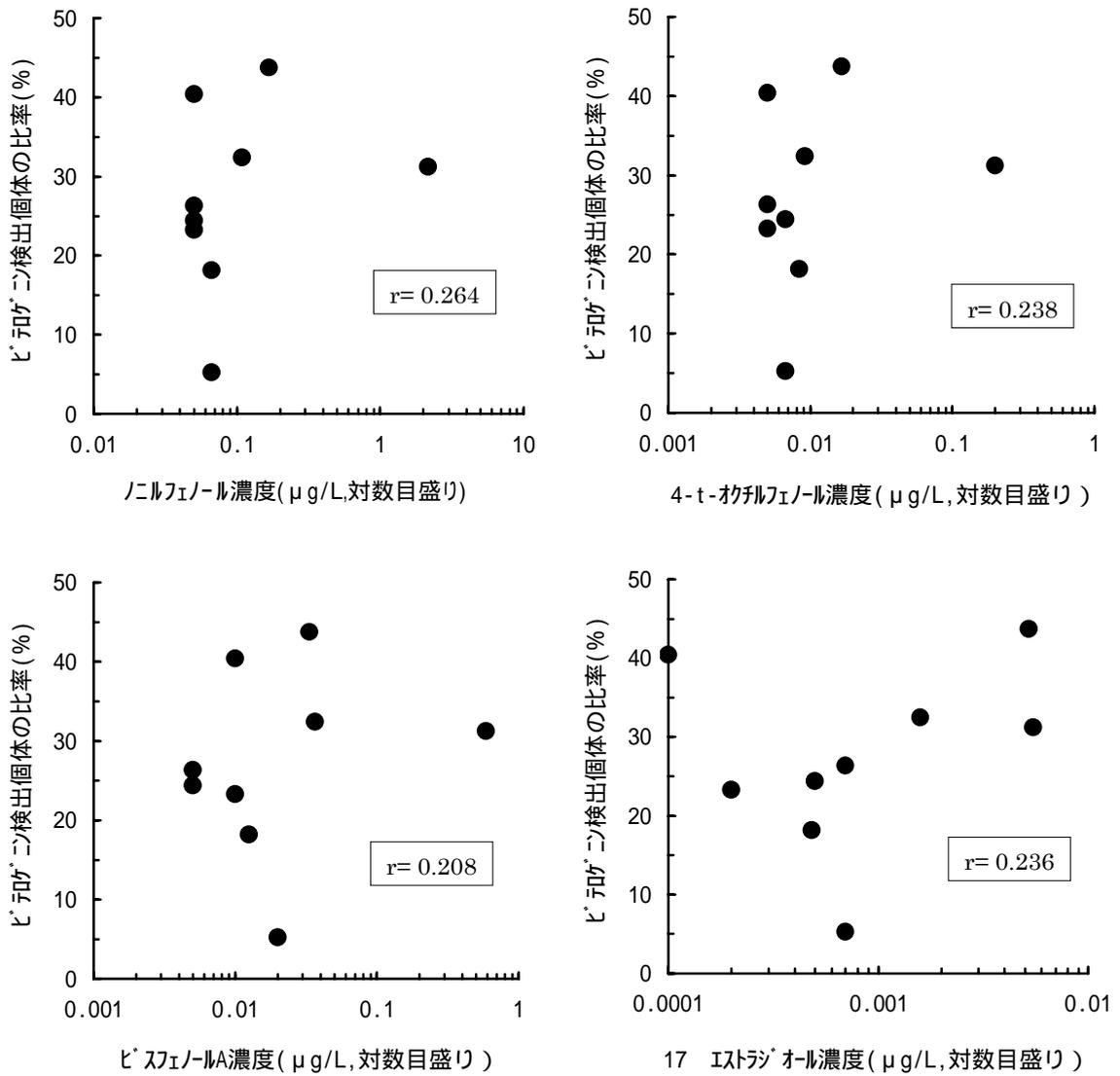


図 2.2.3 水質中の内分泌攪乱物質濃度とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係 (内分泌攪乱物質濃度は平成 10-13 年度調査結果の平均 (検出下限未満の場合は検出下限の 1/2)、ビテロゲニンの検出比率は平成 10-13 年度調査全体の比率を用いた。図中の数値 (r) は相関係数を示す。)

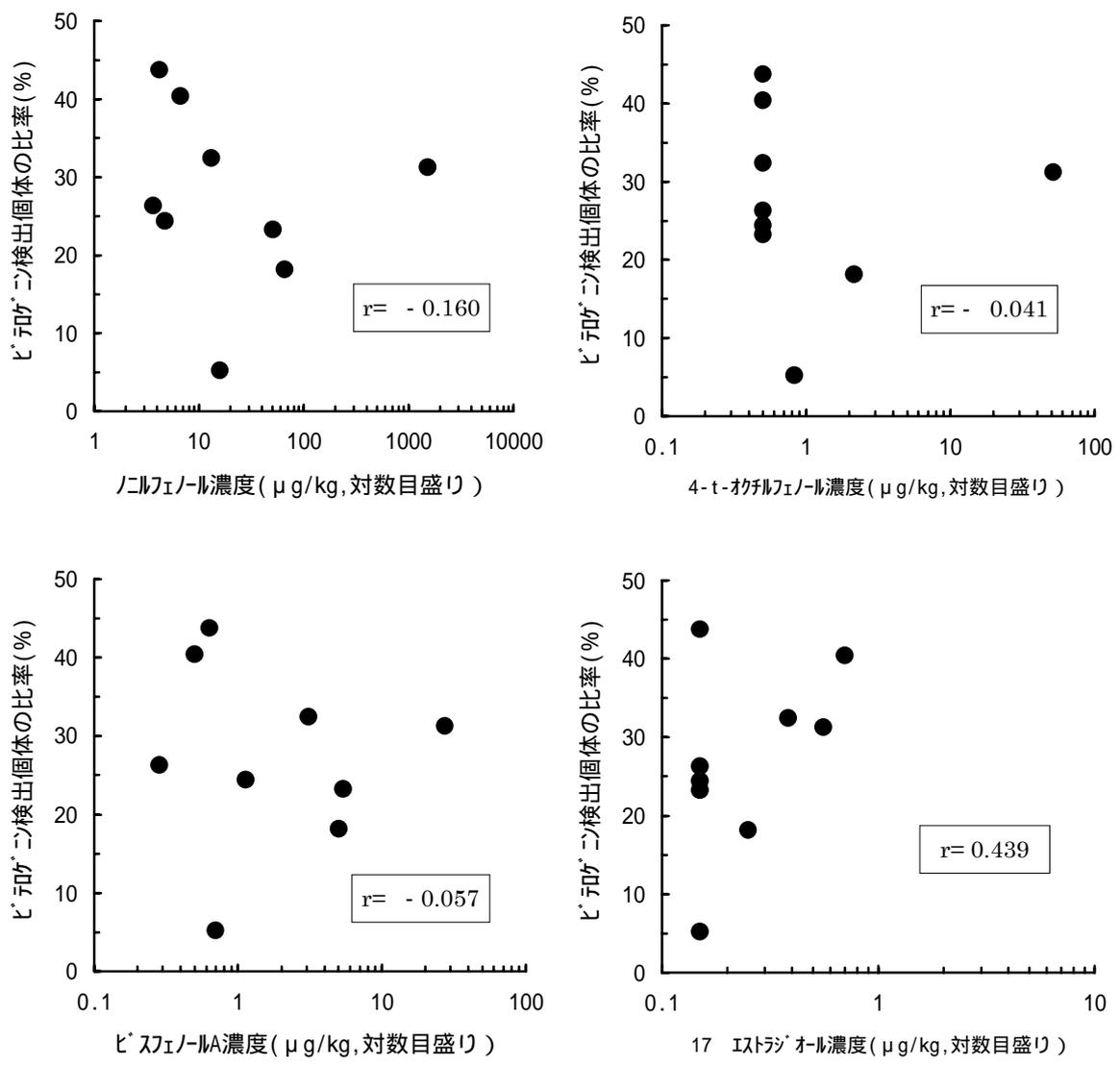


図 2.2.4 底質中の内分泌攪乱物質濃度とビテロゲンが検出された雄コイの比率の関係 (内分泌攪乱物質濃度は平成 10-13 年度調査結果の平均 (検出下限未満の場合は検出下限の 1/2)、ビテロゲンの検出比率は平成 10-13 年度調査全体の比率を用いた。図中の数値 (r) は相関係数を示す。)

表 2.2.3 (1) 各調査地点の内分泌攪乱物質の検出率及び濃度範囲

(平成 10～13 年度実態調査結果)

[水質]

河川	調査地点	ノルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノール A	17-β-エストラジオール (ELISA 法)
阿武隈川	須賀川	0/3 (ND～ND)	1/3 (ND～0.01)	0/3 (ND～ND)	3/3 (0.0003～0.0006)
	阿武隈橋	1/3 (ND～0.1)	1/3 (ND～0.01)	3/3 (0.01～0.03)	3/3 (0.0003～0.0011)
	岩沼	3/6 (ND～)0.1	2/6 (ND～0.02)	5/6 (ND～0.02)	6/6 (0.0002～0.0009)
綾瀬川	内匠橋	6/6 (1.0～3.3)	6/6 (0.10～0.48)	6/6 (0.24～1.2)	6/6 (0.0033～0.011)
多摩川	拝島橋	0/3 (ND～ND)	0/3 (ND～ND)	1/3 (ND～0.02)	1/3 (ND～0.0004)
	多摩川原橋	1/3 (ND～0.4)	3/3 (0.01～0.03)	3/3 (0.02～0.05)	3/3 (0.0035～0.0070)
	田園調布堰	2/6 (ND～0.25)	3/6 (ND～0.01)	6/6 (0.02～0.05)	5/6 (ND～0.0030)
筑後川	三隈大橋	0/3 (ND～ND)	0/3 (ND～ND)	1/3 (ND～0.02)	0/3 (ND～ND)
	背の下	0/6 (ND～ND)	0/6 (ND～ND)	0/6 (ND～ND)	6/6 (0.0006～0.0010)

注) 上段に平成 10～13 年度の実態調査で検出された頻度 (検出下限以上の調査数/全調査数) を示した。

下段に平成 10～13 年度の実態調査での検出濃度の範囲 (μg/L) を示した。

表 2.2.3 (2) 各調査地点の内分泌攪乱物質の検出率及び濃度範囲

(平成 10～13 年度実態調査結果)

[底質]

河川	調査地点	ニルフェノール	4-t-オクチルフェノール	ビスフェノール A	17-β-エストラジオール (ELISA 法)
阿武隈川	須賀川	2/3 (ND～6.5)	0/3 (ND～ND)	2/3 (ND～2.6)	0/3 (ND～ND)
	阿武隈橋	2/3 (ND～40)	1/3 (ND～1.5)	2/3 (ND～1.5)	0/3 (ND～ND)
	岩沼	6/6 (46～83)	6/6 (1.5～2.9)	6/6 (2.1～8.5)	2/6 (ND～0.5)
綾瀬川	内匠橋	6/6 (390～2700)	6/6 (21～92)	6/6 (5.5～89)	5/6 (ND～1.0)
多摩川	拝島橋	1/3 (ND～150)	0/2 (ND～ND)	2/3 (ND～15)	0/3 (ND～ND)
	多摩川原橋	2/3 (ND～7.0)	0/2 (ND～ND)	3/3 (0.5～0.8)	0/3 (ND～ND)
	田園調布堰	5/6 (ND～33)	0/5 (ND～ND)	5/6 (ND～7.5)	2/6 (ND～1.3)
筑後川	三隈大橋	1/3 (ND～17)	0/2 (ND～ND)	2/3 (ND～0.9)	1/3 (ND～1.8)
	背の下	2/6 (ND～13)	0/5 (ND～ND)	4/6 (ND～0.5)	0/6 (ND～ND)

注) 上段に平成 10～13 年度の実態調査で検出された頻度 (検出下限以上の調査数/全調査数) を示した。

下段に平成 10～13 年度の実態調査での検出濃度の範囲 (μg/kg) を示した。

(2) 平成 10～13 年度調査のまとめ

平成 10 年度から 13 年度の各調査で採捕した雄コイのビテロゲニン濃度を図 2.2.5、各調査地点のビテロゲニン検出比率(平成 10～13 年度調査の合計)を図 2.2.6 に示す。

平成 10 年度から 13 年度まで 4 カ年の調査結果から、調査対象とした地点に生息する雄コイのビテロゲニン生成について以下のことが明らかとなった。

平成 10～13 年度の各調査において、採捕した一部の雄コイの血清から 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 以上のビテロゲニンが検出され、河川に生息する雄コイの一部が体内でビテロゲニンを生成していることが確認された(図 2.2.5 参照)。

平成 10～13 年度の各調査のうち、10～12 月に実施した調査(平成 10、12 及び 13 年度調査)と 5～7 月に実施した調査(平成 11 年度調査)でビテロゲニンの検出された雄コイの比率に有意な差がみられたことから、雄コイのビテロゲニン生成の状況が季節によって異なる可能性が考えられた。

平成 10～13 年度調査全体では、各調査地点のビテロゲニン検出比率に差がみられたことから、調査地点によって雄コイのビテロゲニン生成の状況が異なる可能性が考えられた(図 2.2.6 参照)。しかし、平成 13 年度調査の結果では、各調査地点の水質のエストロゲン様活性や内分泌攪乱物質の測定結果と雄コイのビテロゲニン検出比率に明確な関連性(有意な相関関係)はみられなかった(図 2.2.2、図 2.2.3、図 2.2.4 参照)。

平成 10～13 年度の調査結果から、雄コイのビテロゲニン生成の状況が季節によって異なることが示唆された。河川など自然環境下に生息する魚類では、生殖に関連する生理的活性や成熟状態などに個体差があると考えられる。このことから河川に生息する雄コイの一部が、外因性の内分泌攪乱物質の影響以外に、体内で生合成された女性ホルモンの作用など生殖に関連する生理的要因によってもビテロゲニンを生成している可能性が考えられた。

平成 10 年度から 13 年度までの 4 カ年の調査によって、これまで知見が少なかった河川に生息する雄コイのビテロゲニンに関する貴重なデータを蓄積することができた。その結果、河川に生息する雄コイの一部でビテロゲニンを生成していることが明らかになり、ビテロゲニン生成の状況は調査地点や季節によっても異なると考えられた。これらは、他水域で実施された雄コイのビテロゲニン生成に関する調査研究¹⁻²⁾と類似した結果であった。

しかしながら、自然環境下に生息する魚類を対象とした調査の場合、得られたデータに様々な環境要因が反映されているために解釈が非常に難しいと考えられる。他水域で実施された調査研究でも雄コイのビテロゲニン生成の要因は明確になっていない。また、今回の調査では、水底質の内分泌攪乱化学物質濃度とあわせて水質のエストロゲン様活性を測定したが、雄コイのビテロゲニン検出比率との間に明確な関連性(有意な相関関係)はみられなかった。これらのことから、個別の調査地点で採捕した雄コイのビテロゲニン生成の結果だけでは、内分泌攪乱物質等の魚類影響の状況を評価することは難しいと考えられた。個別の調査

地点や河川における内分泌攪乱物質の魚類影響を評価するためには、実験的な研究等に基づいた検討も必要と考えられる。

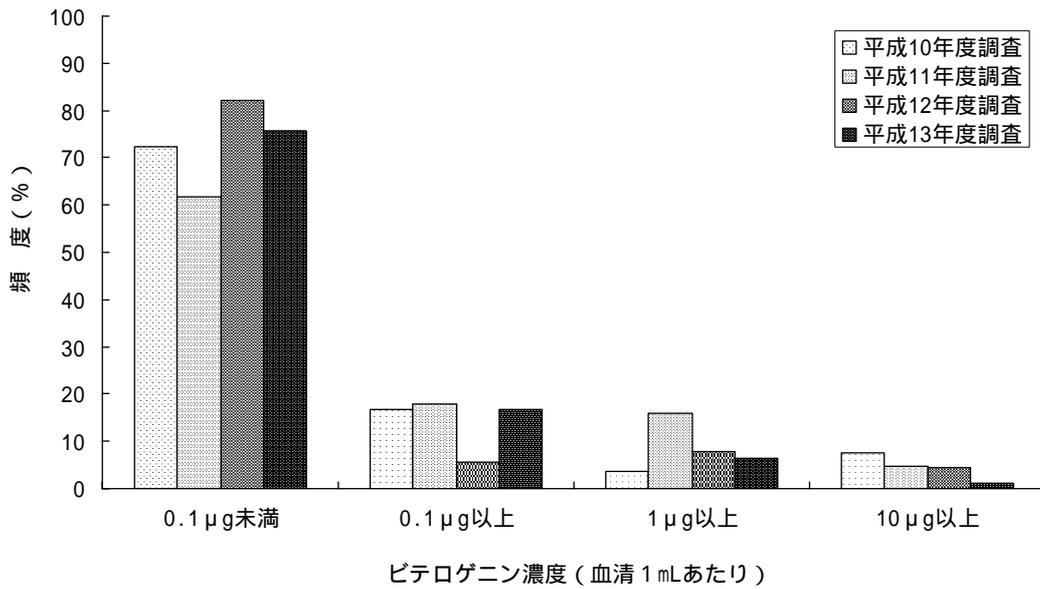


図 2.2.5 平成 10～13 年度調査での雄コイのピテロゲニン濃度
(平成 10～12 年度は、平成 13 年度と同じ 9 地点の結果を示した。)

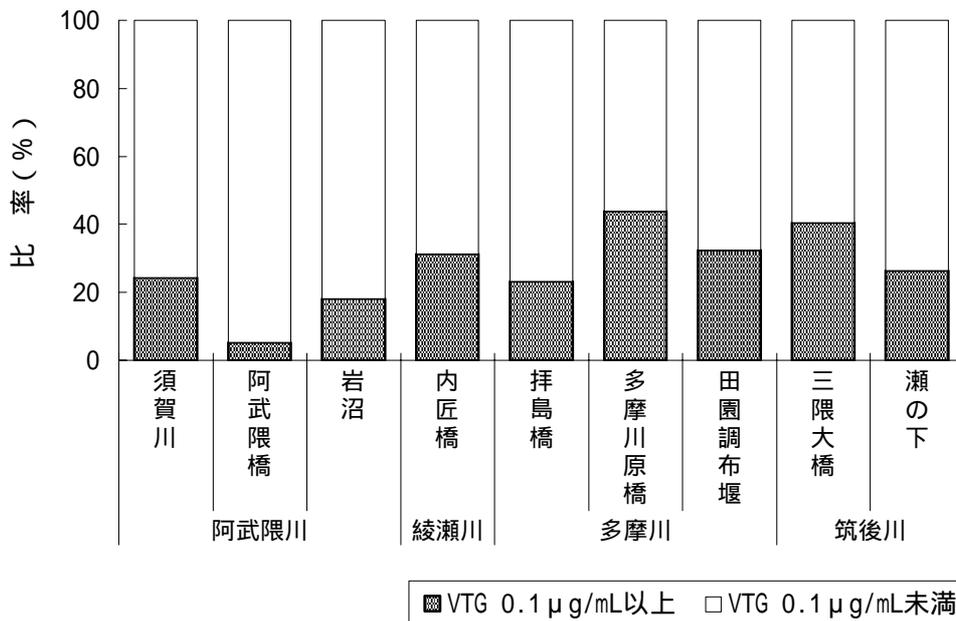


図 2.2.6 平成 10～13 年度調査全体での各調査地点の雄コイのピテロゲニン検出比率 (VTG 0.1 µg/mL 以上は、1 及び 10 µg/mL 以上もすべて含まれる)

2.2.3 雄コイ精巢の観察結果

平成 10 年度から 13 年度に採捕した雄コイ 346 尾の精巢を肉眼及び組織学的に観察した結果、一部に以下のような正常な精巢とは形態的、組織学的に異なる精巢を持つ雄コイがみられた。精巢に異常がみられた雄コイの生殖腺体指数(精巢重量の体重に占める比率)は、正常な精巢を持つ雄コイより小さい傾向にあった。

- ・外見的に萎縮した部位がみられ、組織学的に機能不明の細胞の増殖が認められる。
- ・外見的に異常は認められないが、組織学的に卵母細胞(精巢卵)が認められる。
- ・外見的に萎縮した部位がみられ、組織学的に機能不明の体細胞の増殖及び卵母細胞(精巢卵)が認められる。
- ・外見的に硬い瘤状の部位がみられ、組織学的に繊維芽細胞の増殖が認められる。

平成 10 年度から 13 年度の各調査で採捕した雄コイの精巢の観察結果を表 2.2.4、各調査地点の観察結果を図 2.2.7 に示す。また各調査地点の水質及び底質中の内分泌攪乱物質濃度と精巢に異常がみられた雄コイの比率(精巢異常の出現率)の関係を図 2.2.8 及び図 2.2.9 に示す。

精巢に異常がみられた雄コイの比率は、平成 10～13 年度の各調査でほぼ同様であった。平成 10～13 年度調査全体では、各調査地点において採捕した雄コイの一部に精巢の異常がみられた。なお、調査地点間で雄コイの精巢異常の出現率に差はみられたが、一方で全国の河川におけるコイの精巢異常に関する調査結果も現状ではないことから、今回の結果が全国的にみてどのようなレベルにあるかは不明である。

自然環境下に生息する魚類では、精巢に異常を生じさせる要因として、内分泌攪乱物質の影響以外にも、水温、水質、餌条件などの生息環境や加齢に伴う老化などが考えられる。しかしながら、河川に生息する魚類の精巢異常に関する知見は少なく、組織学的な観察でも一部の雄コイに認められた各精巢異常がどのような要因で生じたかを区別することは困難である。

各調査地点の水質及び底質中の内分泌攪乱物質の測定結果(表 2.2.3 参照)と精巢異常の出現率の関係(図 2.2.8 及び図 2.2.9)をみても、水質や底質中の濃度が高くても精巢異常の出現率が非常に低い地点もあり、水質の 17-エストラジオールを除く各項目では両者に正の相関関係(物質濃度が高いほど精巢異常の比率も高くなる関係)はみられなかった。統計学的な検定(分散分析表による単回帰分析、 $p < 0.05$)の結果、水質の 17-エストラジオールを含めて水質及び底質すべての物質で、精巢異常の出現率との間に有意な相関関係は認められなかった。

これらのことから、採捕した雄コイの精巢に異常を生じさせた原因は不明であった。

表 2.2.4 平成 10～13 年度調査で採捕した雄コイの精巢観察結果

(単位：尾)

調査年度	精巢の観察結果		合計
	正常	異常	
平成 10 年度	50(92.6%)	4(7.4%)	54
平成 11 年度	94(87.9)	13(12.1%)	107
平成 12 年度	76(84.4%)	14(15.6%)	90
平成 13 年度	85(89.5%)	10(10.5%)	95

注 1) 各調査年度とも 13 年度と同じ 9 調査地点の結果を示した。

注 2) 括弧内に各年度の合計に対する正常及び異常個体の比率(%)を示した。

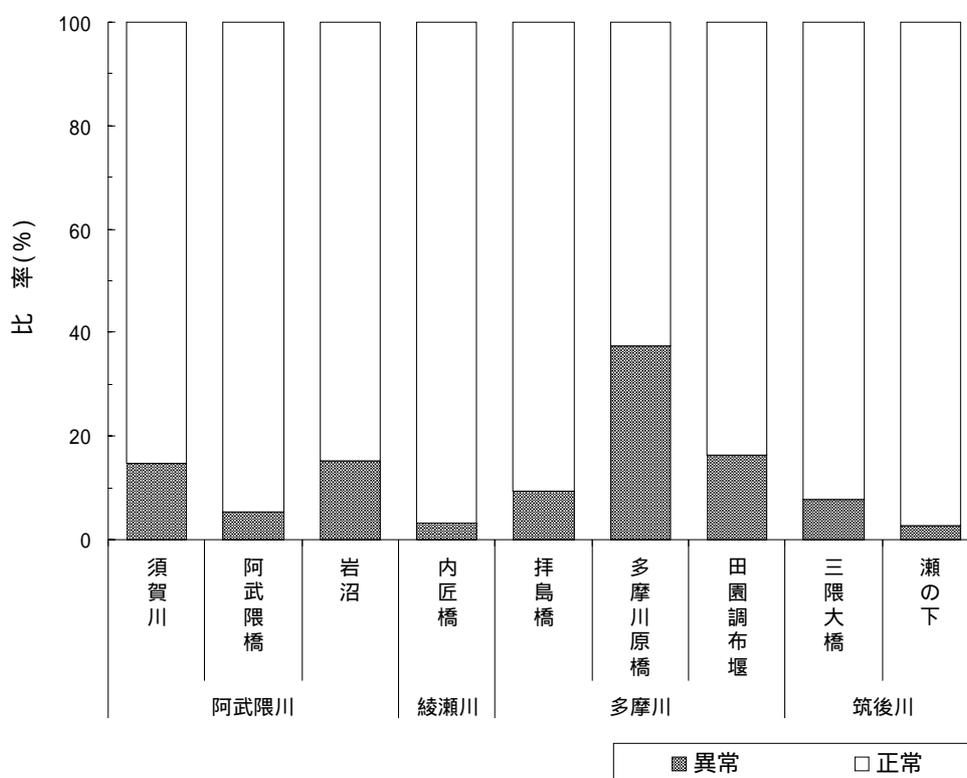


図 2.2.7 各調査地点の雄コイ精巢の観察結果 (平成 10～13 年度合計)

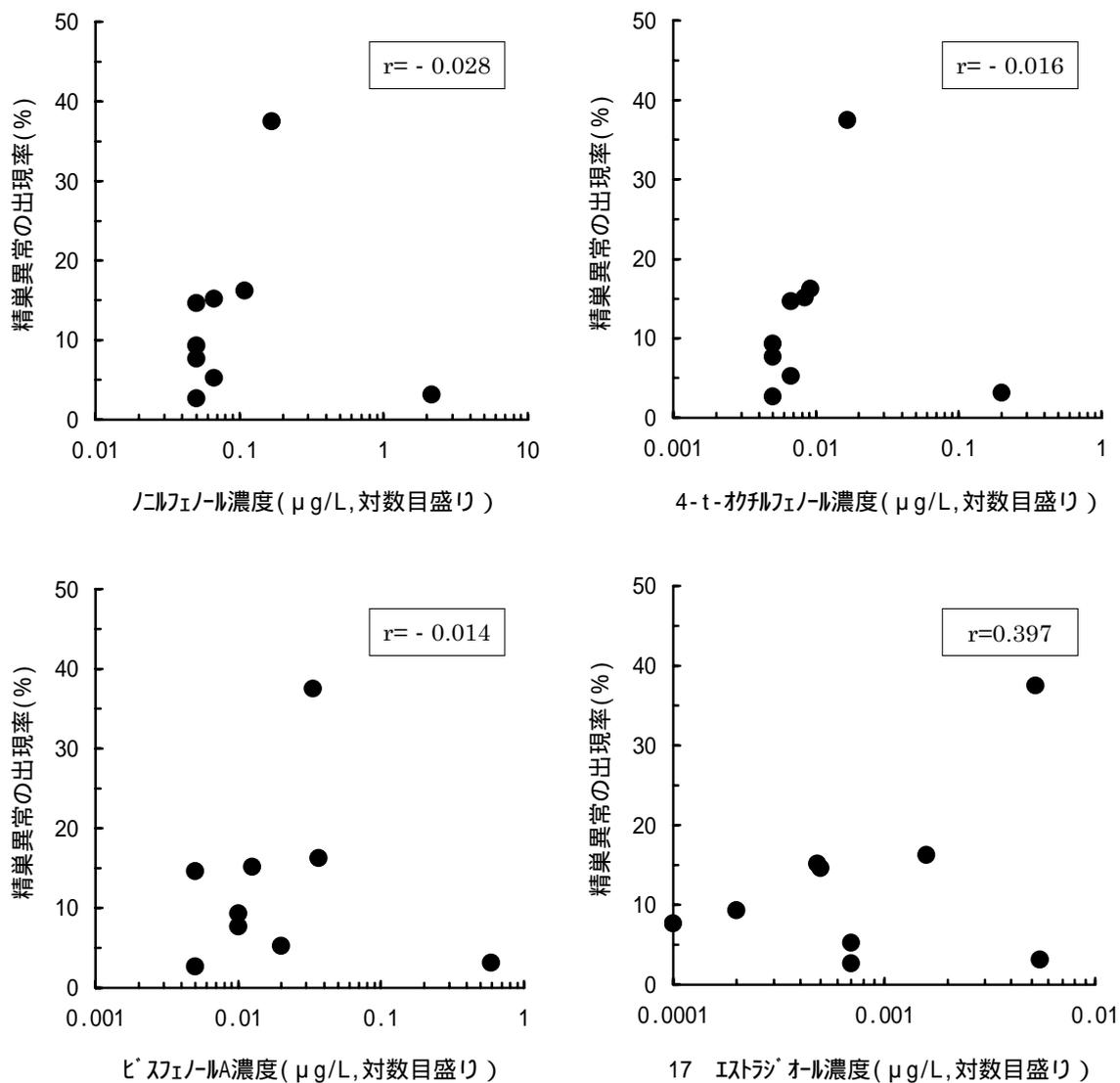


図 2.2.8 水質中の内分泌攪乱物質濃度と雄コイの精巢異常出現率の関係（内分泌攪乱物質濃度は平成 10-13 年度調査結果の平均（検出下限未満の場合は検出下限の 1/2）精巢異常の出現率は平成 10-13 年度調査全体の比率を用いた。図中の数値(r)は相関係数を示す。）

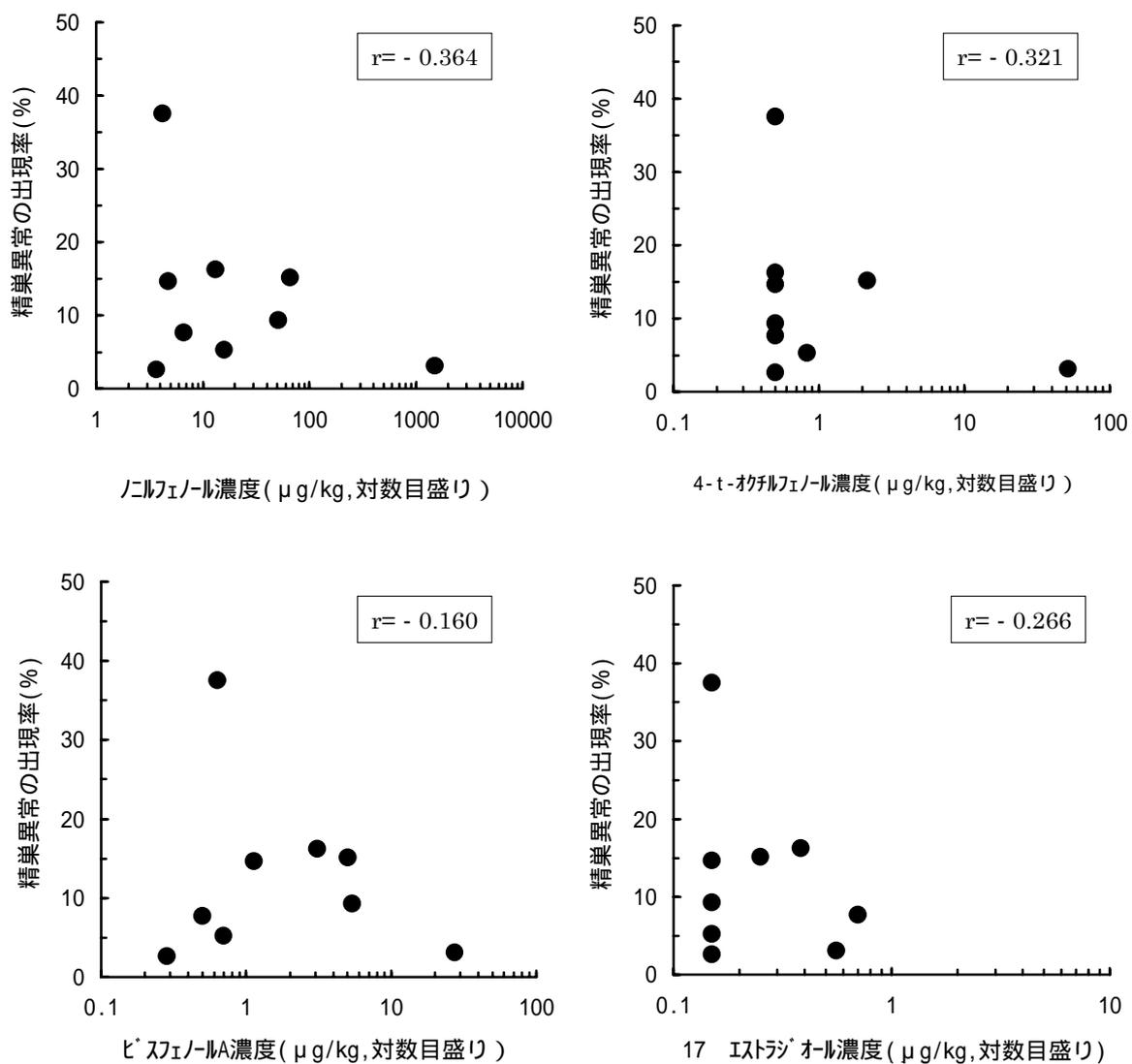


図 2.2.9 底質中の内分泌攪乱物質濃度と雄コイの精巢異常出現率の関係（内分泌攪乱物質濃度は平成 10-13 年度調査結果の平均（検出下限未満の場合は検出下限の 1/2）精巢異常の出現率は平成 10-13 年度調査全体の比率を用いた。図中の数値(r)は相関係数を示す。）

2.3 まとめ

4河川9地点においてコイを採捕し、平成12年度に引き続き雌性化の状況の目安になる雄の血清中のビテロゲニン濃度及び雄の精巣観察等の調査を行った。今年度及び過年度の調査結果から以下のことがわかった。

採捕した雄コイ95尾中23尾の血清中から0.1 μ g/mL以上のビテロゲニンが検出され、一部の雄コイが体内でビテロゲニンを生成していることが確認された。ビテロゲニンが検出された比率や濃度範囲は、同時期に実施した過年度調査と同様であった。また過年度の結果との比較から、雄コイのビテロゲニン生成の状況は季節によって異なると考えられた。

各調査地点の水質中の女性ホルモン様活性とビテロゲニンが検出された雄コイの比率の関係を検討したが、両者に有意な相関関係はみられなかった。雄コイが外因性の女性ホルモン様物質以外の要因でもビテロゲニンを生成している可能性があり、個別の調査地点で採捕した雄コイのビテロゲニン生成の結果だけでは外因性の女性ホルモン様物質等の影響を評価することは難しいと考えられた。

採捕した雄コイの精巣を観察した結果、一部の雄コイで精巣に異常がみられたが、その原因等は不明であった。

引用文献

- 1)宮永政光、野上祐作(2001) 外因性内分泌攪乱化学物質の野生生物に対する影響調査 - 鯉のビテロジェニンを指標として -、第35回水環境学会年会講演集、p112
- 2)Matsumoto,T., Kobayashi,M., Nihei,Y., Kaneko,T., Fukada,H., Hirano,K., Hara,A., Watanabe,S.(2002) Plasma vitellogenin levels in male common carp *Cyprinus carpio* and crucian carp *Carassius cuvieri* of Lake Kasumigaura., Fisheries science,68,1055-1066.

3 河川における内分泌攪乱物質の監視に関する検討

3.1 流入実態調査

3.1.1 調査目的

本調査は、河川等における内分泌攪乱物質の監視マニュアルを検討するに当たって必要な基礎知識を得ることを目的として、内分泌攪乱物質の河川への流入実態及び河川内での流下に伴う濃度変化の傾向を把握するために行った。

3.1.2 平成 13 年度調査

(1) 水質調査

1) 調査日

調査日程は表 3.1 のとおりである。

表 3.1 水質調査日程

調査対象	12/20 (木)	12/25 (火)	1/8 (火)	1/15 (火)	1/21 (月)	1/24 (木)	1/29 (火)	2/5 (火)	2/13 (水)	合計 回数
本川 支川 下水処理場										4 回
樋管										8 回

：調査実施日、網掛けは、公共用水域の調査日

2) 調査地点

平成 13 年度調査は、過年度に調査を行っていた多摩川の拝島橋から中央道多摩川橋の区間を対象として実施した。調査地点を図 3.1.1 に示す。

3) 調査項目

内分泌攪乱物質については、平成 10 年度からの全国実態調査において検出頻度が高い項目とした。調査項目を表 3.2 に示す。

表 3.2 水質測定項目

内分泌攪乱物質	一般水質項目等
ノニルフェノール	PH
ビスフェノール A	導電率
ノニルフェノールエトキシレート n=1~15 (個別)	TOC
ノニルフェノキシエトキシ酢酸 n=0~2 (個別)	T-P
17-エストラジオール(LC/MS)	その他項目(現場観測)
エストロン	流量、水温、透視度

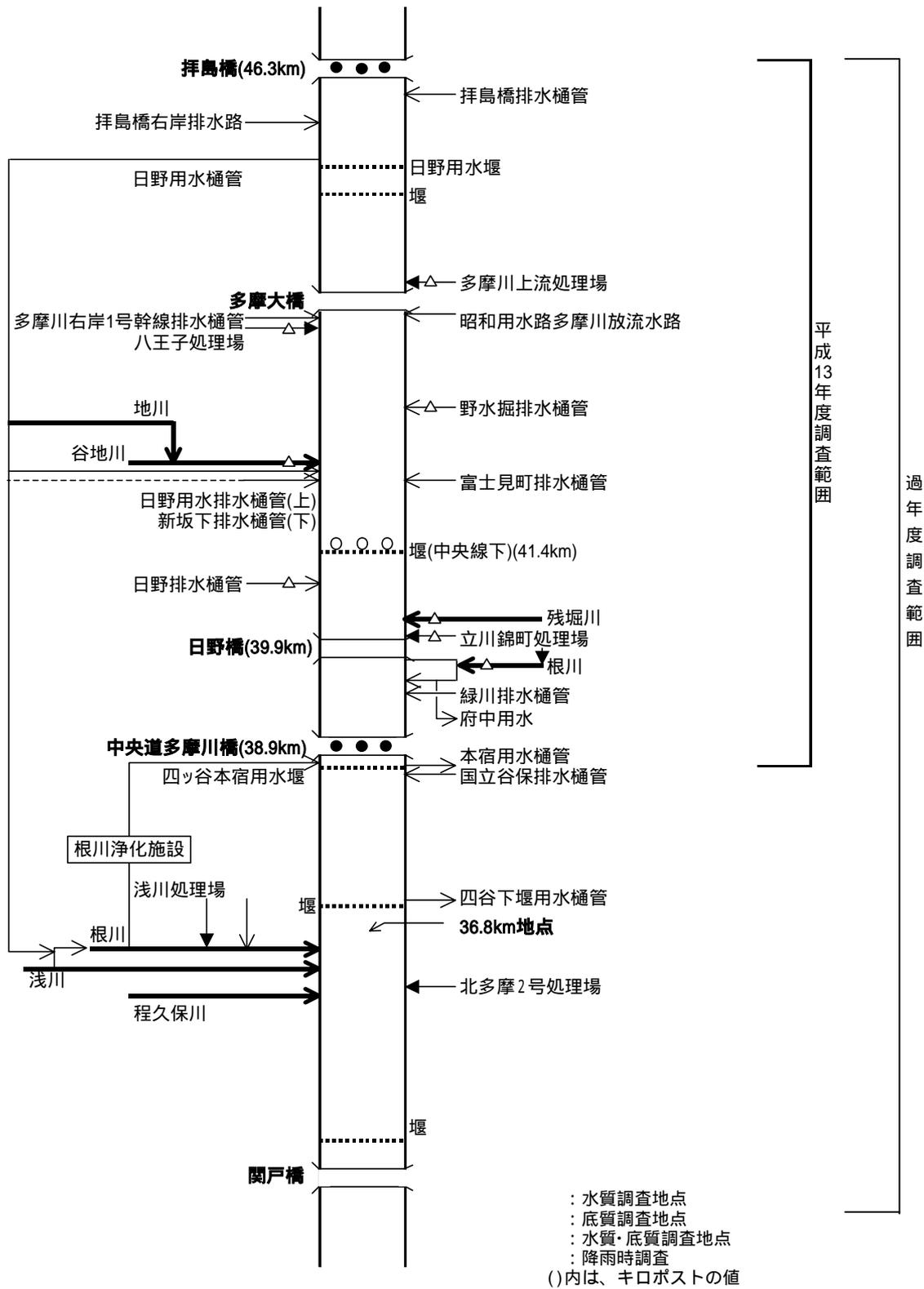


図 3.1.1 流入実態調査調査地点

(2) 底質調査

1) 調査日

底質調査は、最初の本川調査日である平成 13 年 12 月 25 日(火)に 1 回行った。

2) 調査地点

底質調査の調査地点を次に示す。

多摩川本川内

・橋(4)： 拝島橋(2)： 右岸、左岸

中央道多摩川橋(2)： 右岸、左岸

・堰(3)： JR 中央線下(採泥可能な堰)の堰(3)： 右岸、中央、左岸

樋管(1)： 日野排水樋管(1)

3) 調査項目

調査対象項目は、水質の項目に加え底質で検出頻度が高かったベンゾ(a)ピレンを対象とした。一般項目は粒度組成を対象とした。室内分析項目、現場測定項目を表 3.3 に示した。樋管については、このうちベンゾ(a)ピレンのみを調査対象とした。

表 3.3 底質測定項目

項 目 名
内分泌攪乱物質
ノニルフェノール
ビスフェノール A
ノニルフェノールエトキシレート n = 1 ~ 15 (個別)
ノニルフェノキシエトキシ酢酸 n = 0 ~ 2(個別)
ベンゾ(a)ピレン
17 β -エストラジオール(LC/MS)
エストロン
一般底質項目
粒度組成

(3) 分析方法等

各分析項目の分析方法、検出下限値については、全国実態調査と同様とした。

3.1.3 調査結果

(1) 流量

各調査日における河川流量及び調査区間への流入量の加算値を図 3.1.2 に示す。

中央道多摩川橋における流量は、拝島橋の流量と拝島橋から中央道多摩川橋までの区間の流入量の加算値と概ね一致していたが、若干低い値を示した。

河川への流入量をみると、拝島橋から中央道多摩川橋の区間では下水処理場からの寄与が大きく、その流入量は総流入量の8割以上であった。また、樋管からの調査回毎の流入の変動をみると、野水堀排水樋管の変動が比較的大きかった(図 3.1.3 参照)。

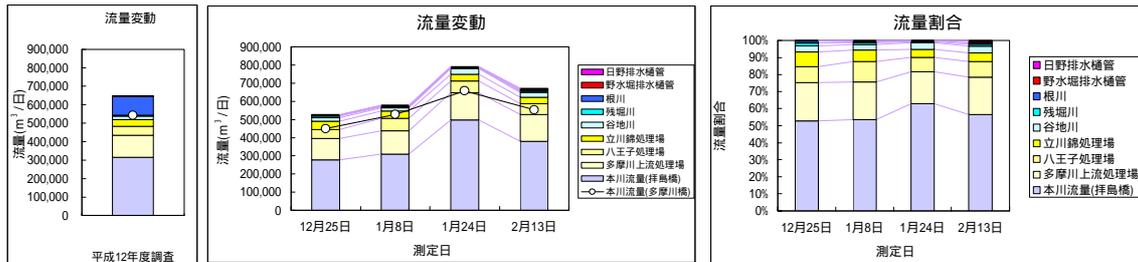


図 3.1.2 河川における流量と流入量及び水量割合

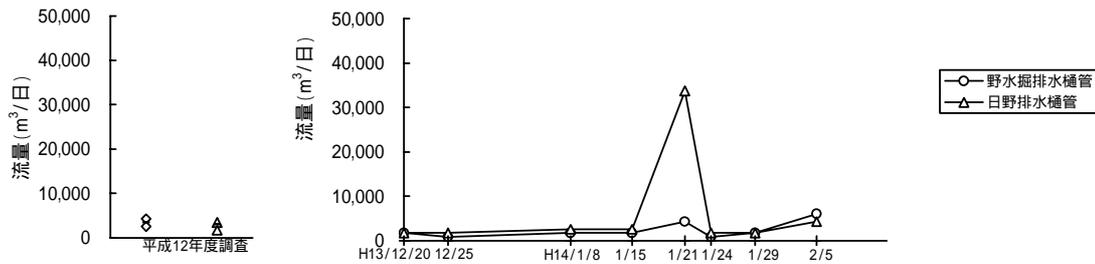


図 3.1.3 河川における樋管からの流入量の変動

(2) 水質

ノニルフェノール

各調査日におけるノニルフェノールの本川における通過負荷量と調査区間への流入負荷量の加算値を図 3.1.4 に示す。中央道多摩川橋の通過負荷量と、拝島橋の通過負荷量に拝島橋から中央道多摩川橋の区間における流入負荷量を加算した値とは、必ずしも一致していなかった。

河川への流入負荷量の構成をみると、拝島橋から中央道多摩川橋の区間では下水処理場からの寄与が大きく、その流入負荷量および割合は調査回によって変動がみられた。

また、樋管についてみると野水堀排水樋管からの流入負荷量が比較的多く、調査回ごとの変動も比較的大きかった。流入水質は、日野排水樋管はほとんどが ND で変化がみられないのに対し、野水堀排水樋管では 1 ~ 5 日目の調査では濃度が高く、5、6 回目の間で大きく減少していた。

このように樋管からの流入では、流量寄与は 2% に満たないが、負荷は調査回によっては 10% 以上を占める場合もあり、河川に与える影響を考える場合、無視できない結果であった。

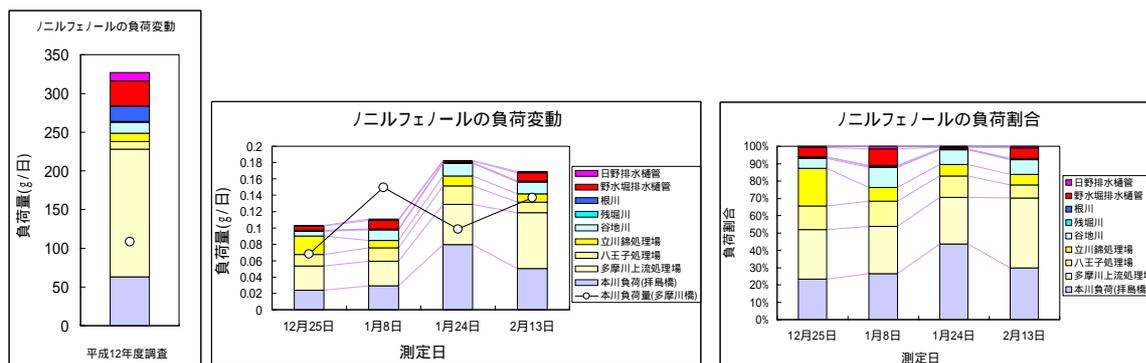


図 3.1.4 ノニルフェノールの河川通過負荷量と流入負荷量割合

排水樋管濃度

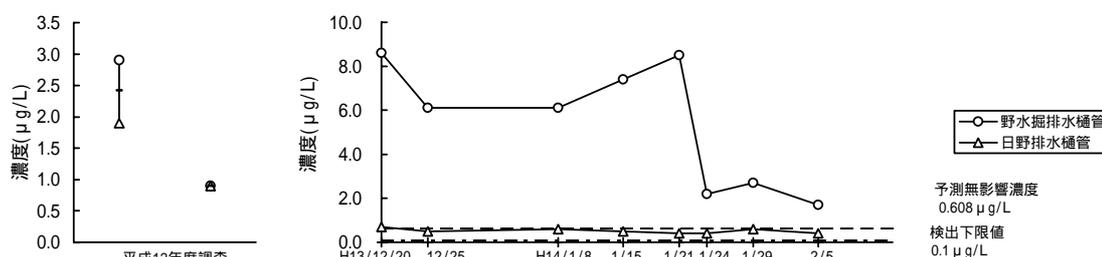


図 3.1.5 ノニルフェノールの樋管からの流入水質の変動

ノニルフェノール換算値(合計)

各調査日におけるノニルフェノール換算値(合計)の本川における通過負荷量と調査区間への流入負荷量の加算値を図 3.1.6 に示す。ノニルフェノールと同様に中央道多摩川橋の通過負荷量と、拝島橋の通過負荷量に拝島橋から中央道多摩川橋の区間における流入負荷量を加算した値とは、必ずしも一致していなかった。

河川への流入負荷量の構成をみると、拝島橋から中央道多摩川橋の区間では下水処理場からの寄与が大きく、その流入負荷量および割合は調査回によって変動がみられ、そのパターンはノニルフェノールと異なっており、河川中ではノニルフェノキシエトキシ酢酸、ノニルフェノールエトキシレートの影響が小さくないことが示唆された。

また、樋管についてみるとノニルフェノールと同様に野水堀排水樋管からの流入負荷量が比較的多く、調査回ごとの変動も比較的大きかった。流入水質の変動は、日野排水樋管はノニルフェノールと同様にほとんど変化がみられないのに対し、野水堀排水樋管では6回目の調査で著しく高い値を示した。しかし、この調査日を除けば日野排水樋管と同様、ほぼ一定の値であった。

なお、ノニルフェノール換算値(合計)とは、ノニルフェノールの前駆物質であるノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0~2)およびノニルフェノールエトキシレート(n=1~15)が、全て分解されノニルフェノールが生成されたと仮定した時のノニルフェノール総量を示す。

ノニルフェノール換算値(合計)の算出方法

ノニルフェノキシエトキシ酢酸の換算

ノニルフェノキシエトキシ酢酸とノニルフェノールのモル比が 1 : 1 の関係にあるため、ノニルフェノキシエトキシ酢酸(n = 0 ~ 2)の濃度を分子量で割った後にそれらを合計し、これにノニルフェノール分子量を掛け合わせ、算出した。

ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸 : NPEC) =
(NPEC0 濃度 / 398.5 + NPEC1 濃度 / 442.6 + NPEC2 濃度 / 486.6) × 220.4

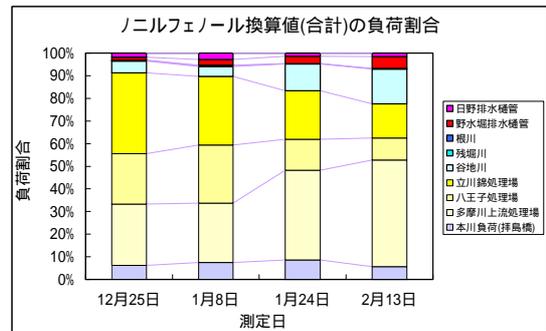
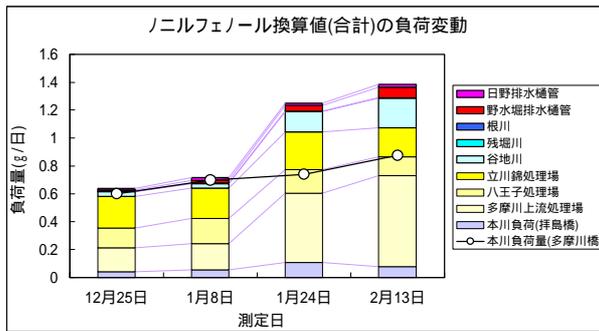
ノニルフェノールエトキシレートの換算

ノニルフェノールエトキシレート(n = 1 ~ 15)濃度に、下記の換算係数を掛け合わせたものを合計して算出した。

換算係数 n = 1 ~ 4 : 0.714、n = 5 ~ 15 : 0.333

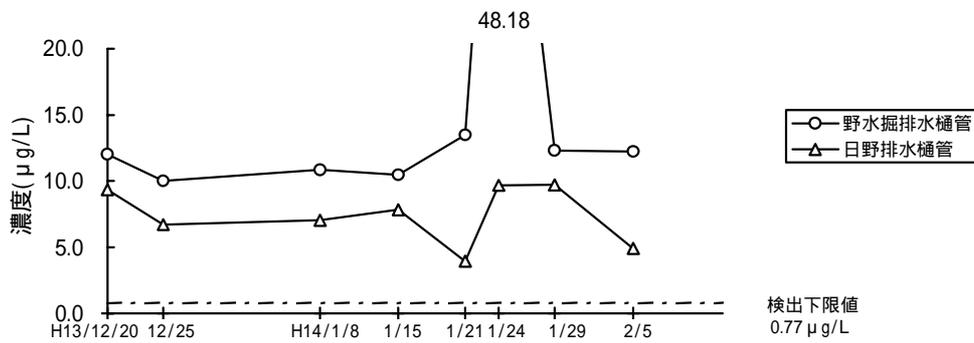
ノニルフェノール換算値(合計)の算出

ノニルフェノール、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸)、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノールエトキシレート)を合計し、算出した。



注:平成 12 年度はノニルフェノキシエトキシ酢酸を測定していないため併記していない。

図 3.1.6 ノニルフェノール換算値(合計)の河川通過負荷量と流入負荷量割合



注:平成 12 年度はノニルフェノキシエトキシ酢酸を測定していないため併記していない。

図 3.1.7 ノニルフェノール換算値(合計)の樋管からの流入水質の変動

ビスフェノール A

各調査日におけるビスフェノール A の本川における通過負荷量と調査区間への流入負荷量の加算値を図 3.1.8 に示す。

中央道多摩川橋の通過負荷量は、拝島橋の通過負荷量、拝島橋から中央道多摩川橋の区間における流入負荷量の積算値とほぼ一致した。

河川への流入負荷量の構成をみると、拝島橋から中央道多摩川橋の区間では下水処理場からの寄与が大きく、その流入負荷量は調査回によって変動がみられた。

また、樋管からの負荷についても調査回ごとの変動がみられ、野水堀排水樋管は日野排水樋管に比べて高い値を示したものの、流入水質の変動は両樋管とも同様の傾向がみられた。

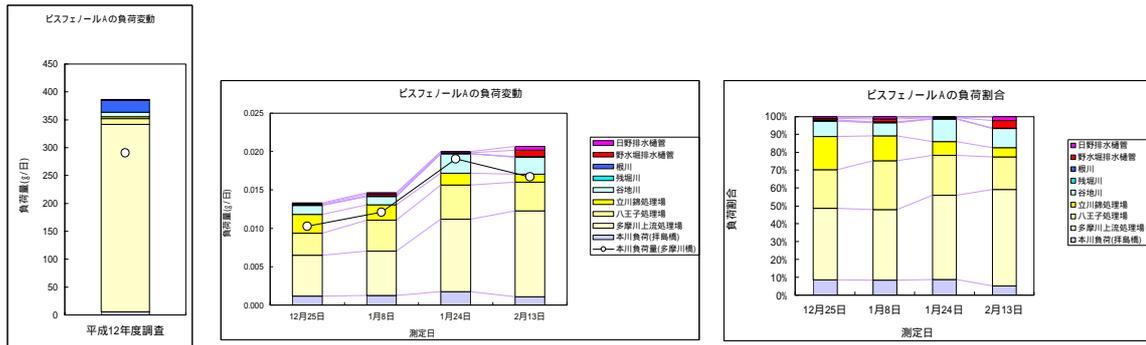


図 3.1.8 ビスフェノールAの河川における通過負荷量と流入負荷量割合

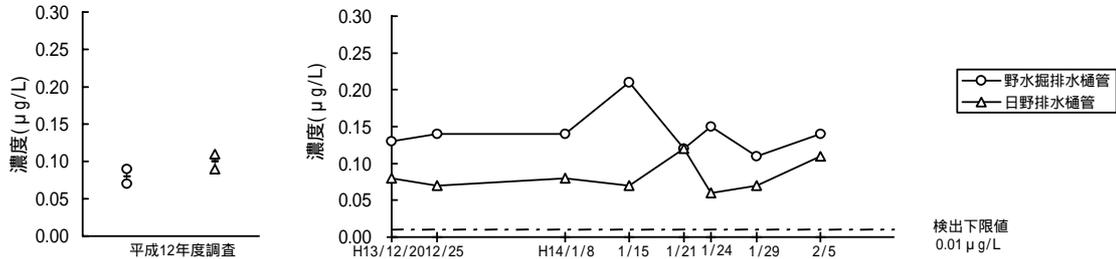


図 3.1.9 ビスフェノールAの樋管からの流入水質の変動

エストロゲン

ここでは、17 - エストラジオール(LC/MS)とエストロンを17 エストラジオールに換算した値を合計し、エストロゲンとして本川における通過負荷量と調査区間への流入負荷量の加算値を図 3.1.10 に示す。

中央道多摩川橋の通過負荷量を、拝島橋の通過負荷量と拝島橋から中央道多摩川橋の区間における流入負荷量の積算値動と比較すると1月24日では大きな差がみられたが、他の調査日では概ね一致した。

河川への流入負荷量の構成をみると、拝島橋から中央道多摩川橋の区間では下水処理場からの寄与が9割以上を占めていた。

また、樋管からの流入負荷量は比較的少ないものの、流入水質は調査回毎に変動しており、特に日野排水樋管の変動が比較的大きかった。

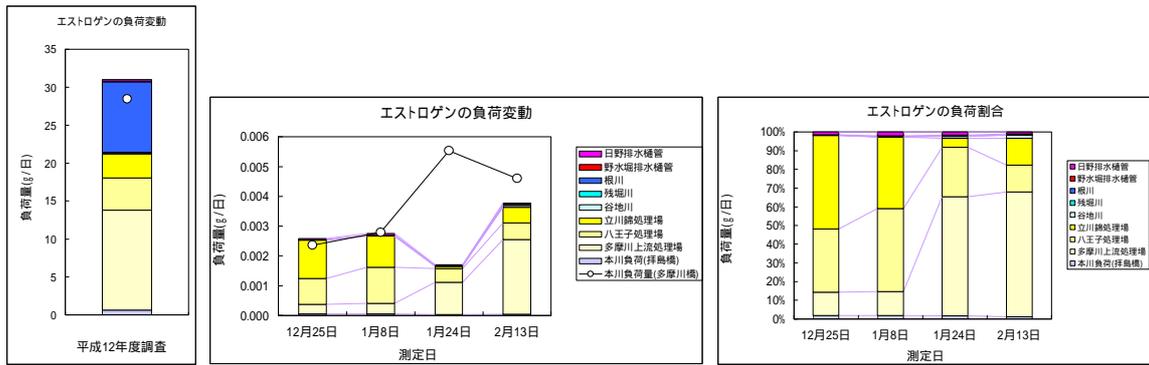


図 3.1.10 エストロゲンの河川における通過負荷量と流入負荷量割合

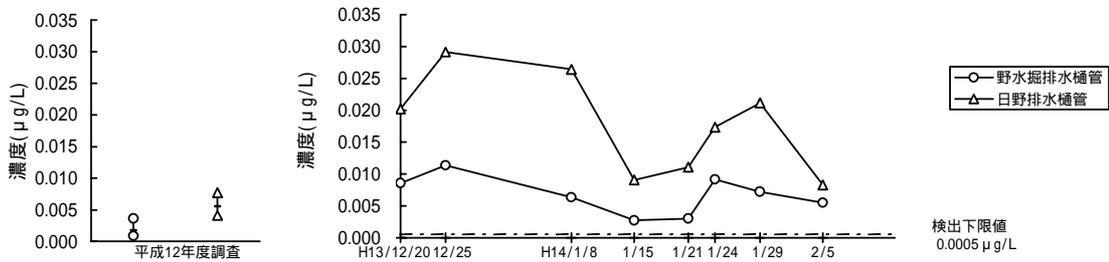


図 3.1.11 エストロゲンの樋管からの流入水質の変動

(3) 底質

底質中の内分泌攪乱物質含有量を図 3.1.12 に示した。

底質中の内分泌攪乱物質含有量は、ノニルフェノール、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸、ノニルフェノールエトキシレート、合計)、ビスフェノールAについては、JR 中央線下の堰において最も高い値を示した。また、17 -エストジオール、エストロンについては中央道多摩川橋で、ベンゾ(a)ピレンについては日野排水樋管で、それぞれ最も高い値を示した。

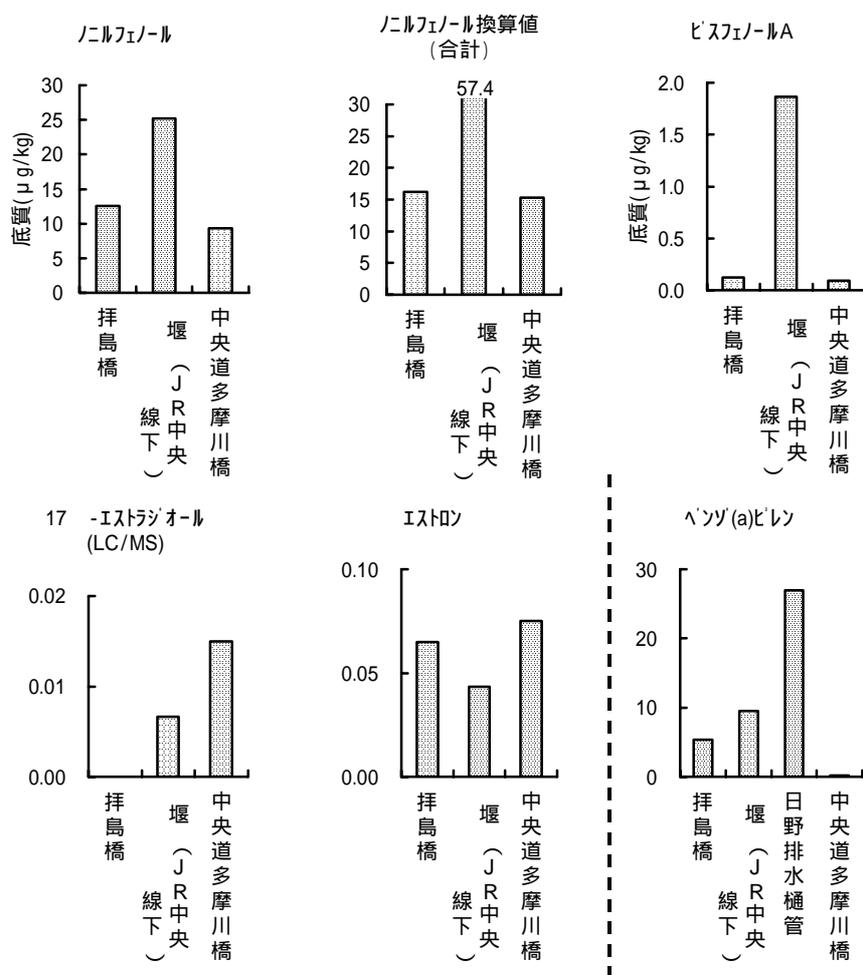


図 3.1.12 底質中の内分泌攪乱物質含有量(μg/kg 乾重)

3.2 降雨時調査

3.2.1 調査目的

内分泌攪乱物質が一般の有機物と同様に降雨時に負荷が増加するかを把握し、監視・対策の基礎資料とすることを目的として、降雨の影響について定性的な評価を行った。

3.2.2 調査内容

(1) 調査方法

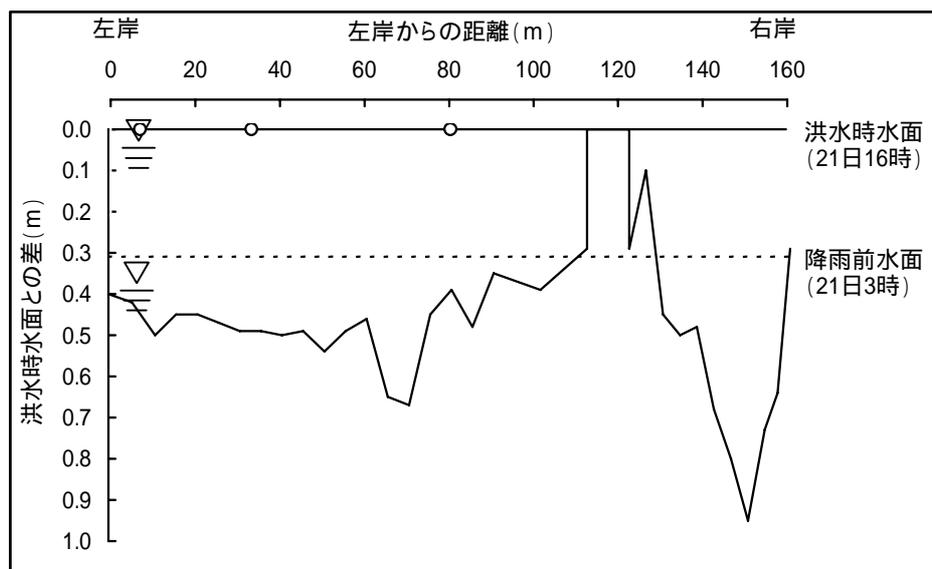
1) 調査日

降雨時調査は、平成 14 年 1 月 21 日 3 時～22 日 5 時に行った。

2) 調査地点

降雨時調査は、多摩川本川内、日野橋(図 3.1.1 参照)の 3 地点(右岸、中央、左岸)で行った。

調査時の日野橋地点における河川の断面の概要を、図 3.2.1 に示す。



: 採水地点(左岸から 7.5、33.75、80.8m 地点)
流量観測は左岸から、8.25、18.5、28.5、38.5、48.5、58.5、68.5、78.5、88.5、107.5、129、137、145、153、159.5m の地点で行った

図 3.2.1 降雨時調査の日野橋における河川断面(概略)

注)降雨時調査の流観野帳を基に作成

3) 採水方法

採水は1時間間隔で行い、降り始め前から採水を開始した。降雨時の初期流出等を確認するため、河川水位が上昇している間は採水し、河川水位がピークを示した後最低6時間以上経過まで採水を行い、時間別にサンプルとした。

4) 分析試料の選定

採水した試料を室内に持ち帰り、速やかにTOCを測定し、測定結果の経時的な変化を確認し、降り始め以降で最初に現れる高い値(通常最も高い値)を初期流出のピークとし、以下の時点のサンプルを表3.4に示す項目の分析に供した。

ピーク立ち上がり前

ピークと立ち上がりの中間

ピーク時

ピーク3時間程度後(ピークから平常時に戻るまでの中間)

ピーク6時間程度後(ピーク立ち上がり前とTOCが同程度)

なお、今回の調査においては、TOC分析の結果、ピークが2回出現したため、検討を加えて上で、6サンプルの分析を行った。

5) 調査項目

調査対象項目は、流入実態調査の調査項目に濁度を加えた項目とした。調査項目を表3.4に示した。

表 3.4 水質測定項目(降雨時調査)

内分泌攪乱物質
ノニルフェノール
ビスフェノールA
ノニルフェノールエトキシレート n=1~15(個別)
ノニルフェノキシエトキシ酢酸 n=0~2(個別)
17 β -エストラジオール(LC/MS)
エストロン
一般水質項目等
濁度
pH
導電率
TOC
T-P
その他項目(現場観測)
流量、水温、透視度

(2) 分析方法等

各分析項目の分析方法、検出下限値、定量下限値等の詳細については、「平成13年度環境ホルモン調査・分析に関する留意事項(案)」に基づいて決定した。

3.2.3 調査結果

(1) 降水量

多摩川上流の青梅における調査日の時間降水量(青梅)の変化を図 3.2.2 に示した。降雨開始時刻は、1月21日2時、降雨終了時刻は、同日16時、時間降水量の最大値は、同16時の15mm、調査期間中の積算降水量は66mmであった。

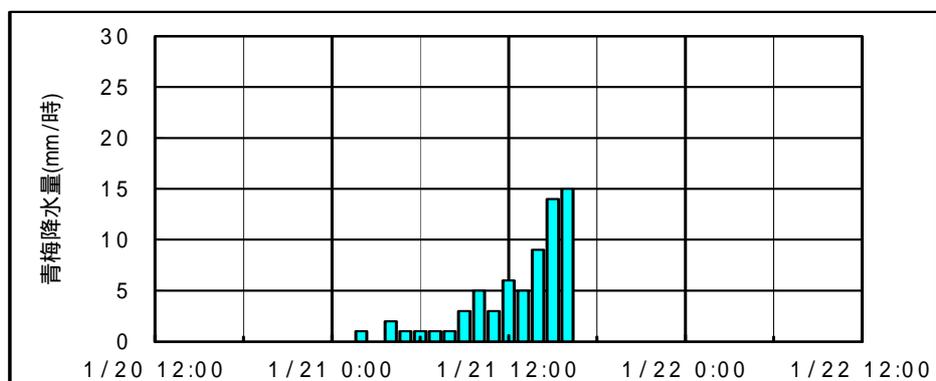


図 3.2.2 降雨時調査日における時間降水量の変化

(2) 当日の河川への流入状況

降雨時調査日(1月21日)当日の河川への流入を確認するために、降雨時調査地点である日野橋の直上に位置する立川錦町処理場の放流量データの集計、流入実態調査において調査を行った日野橋より上流に位置する2樋管の流量、水質のデータについて整理した。

はじめに、降雨時調査日前後の立川錦町処理場の日放流量データを図 3.2.3 に示す。調査日は、前後の日と比較して日放流量が多い日であった。また、調査日においてのみ、簡易処理水放流量がみられ、その量は調査日前後の日放流量以上の値を示した。

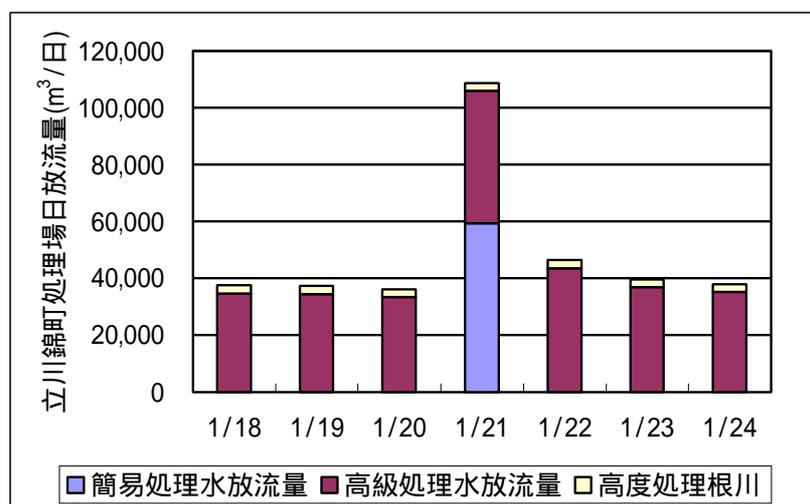


図 3.2.3 降雨時調査日前後の立川錦町処理場の日放流量データ

また、降雨時調査日の立川錦町処理場の時間放流量データを図 3.2.4 に示す。立川錦町処理場からの簡易処理水放流量は、1/21 の 11:00 から立ち上がりはじめ、降水量と同時の 16:00 にピークを示した。

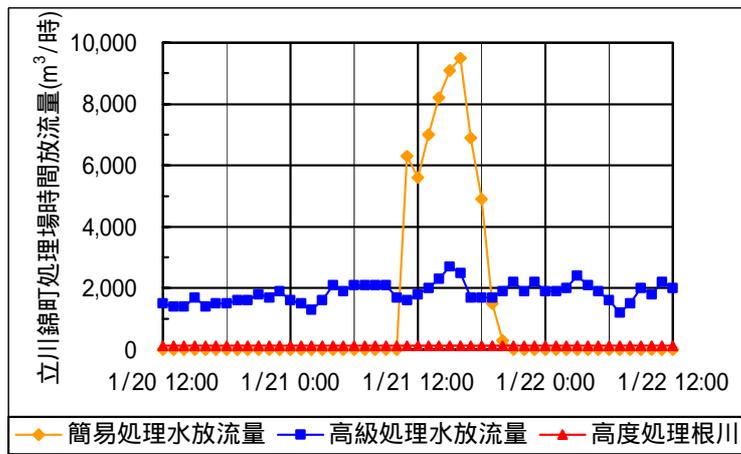


図 3.2.4 降雨時調査日の立川錦町処理場の時間放流量データ

次に、降雨時調査と同日に行われた流入実態調査における樋管調査の結果を示す。流入実態調査における樋管の流量を図 3.2.5 に、樋管のノニルフェノールの負荷量を図 3.2.6 に示す。流量は降雨時調査日(1月21日)と同日の調査において高い値を示したことがわかる。特に、日野排水樋管では大きな値を示し、ノニルフェノールの負荷量についても、降雨時調査日(1月21日)と同日の調査において高い値を示した。

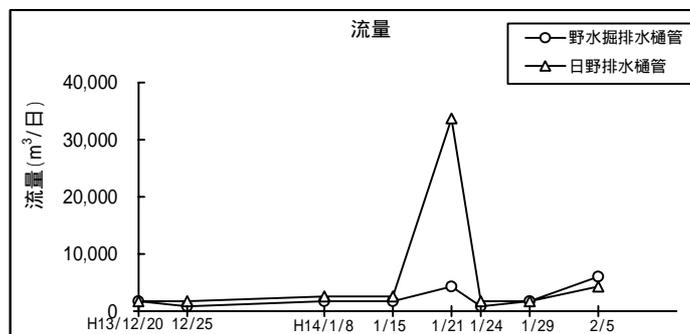


図 3.2.5 流入実態調査における樋管の流量

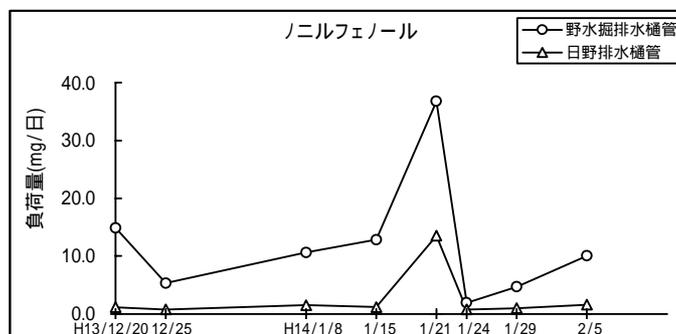


図 3.2.6 流入実態調査における樋管のノニルフェノール負荷量

(3) 流量

降雨時調査における、時間雨量(青梅)と多摩川流量(日野橋)の経時変化を図 3.2.7 に示した。

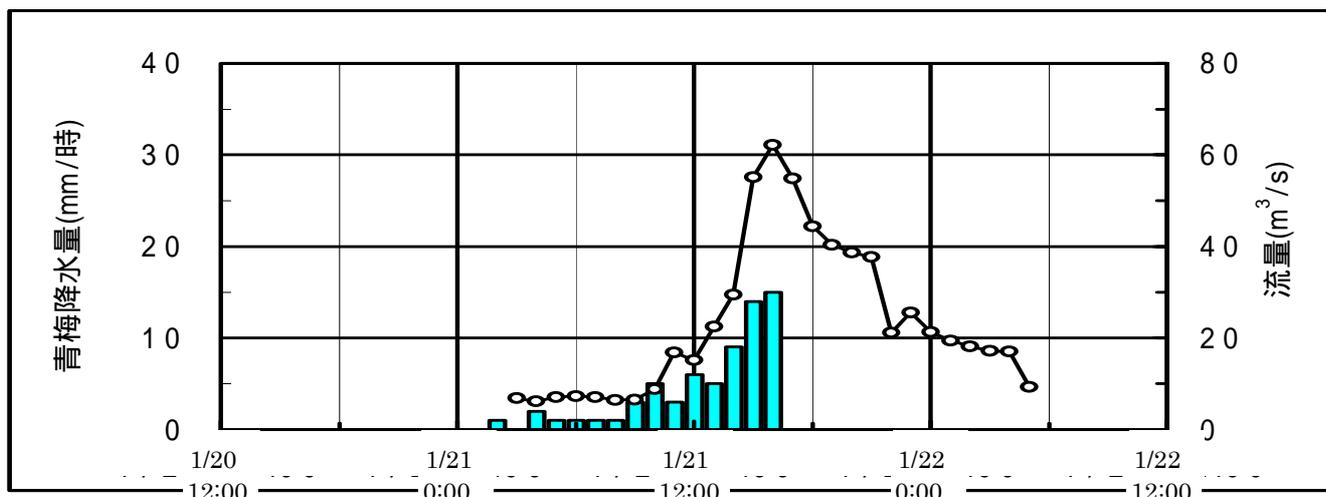


図 3.2.7 降雨時調査における時間雨量と流量の経時変化

(資料出典)時間雨量(青梅)：アメダス
多摩川流量(日野橋)：降雨時調査

(4) 分析試料の選定

降雨時調査における、降水量と TOC の経時変化を図 3.2.8 に示した。

分析試料は、毎時の TOC 分析結果をもとに選定した。分析対象とした試料の採取時刻は、以下のとおりである。

- ・ 1月21日 3時、10時、12時、14時、20時
- ・ 1月22日 5時

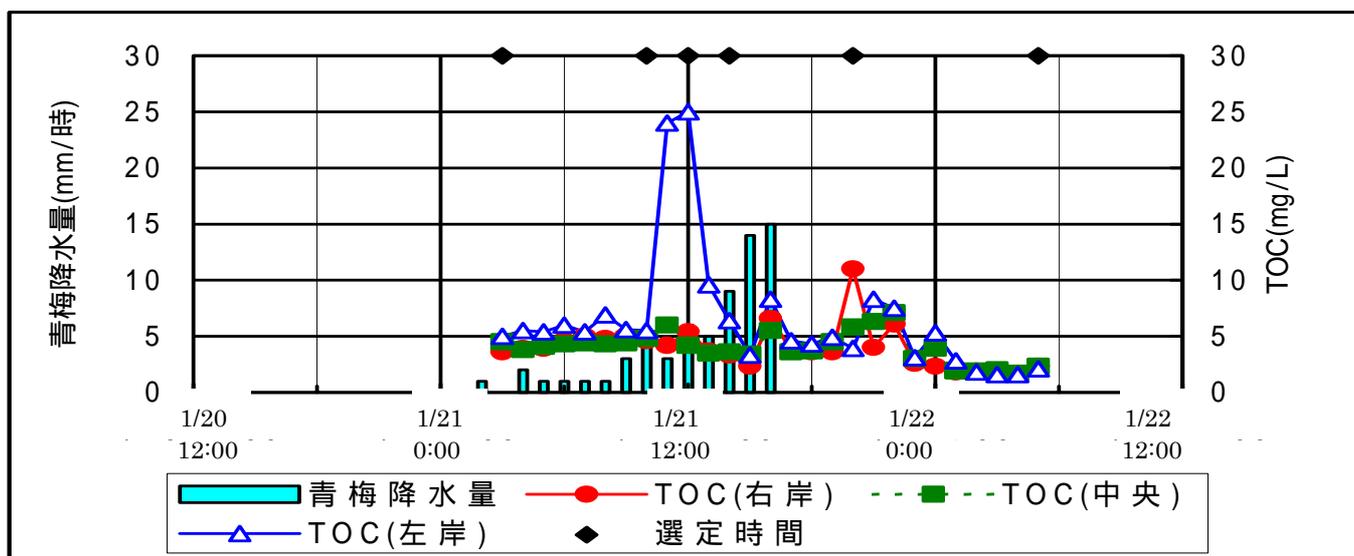


図 3.2.8 降雨時調査における降水量と TOC の関係

(5) 水質分析結果

1) 一般項目

降雨時調査における、降水量および流量と、一般項目(TOC、T - P)の水質の関係を図 3.2.9 に示す。TOC、T - P とも、水質の最大値は左岸側が最も大きかった。このことから、調査地点の周辺では、降雨時には左岸側からの流入の影響が大きいと考えられ、左岸側において水質が最大値を示した時間をみると、TOC、T - P とも、1月21日12時となっており、流量の最大値である1月21日16時より早かった。なお、TOCは最大値直前に急激に濃度が高くなったが、T - Pは降雨開始時とほぼ同時に濃度が高くなっており、流量増加による影響が水質項目により異なるものと考えられる。

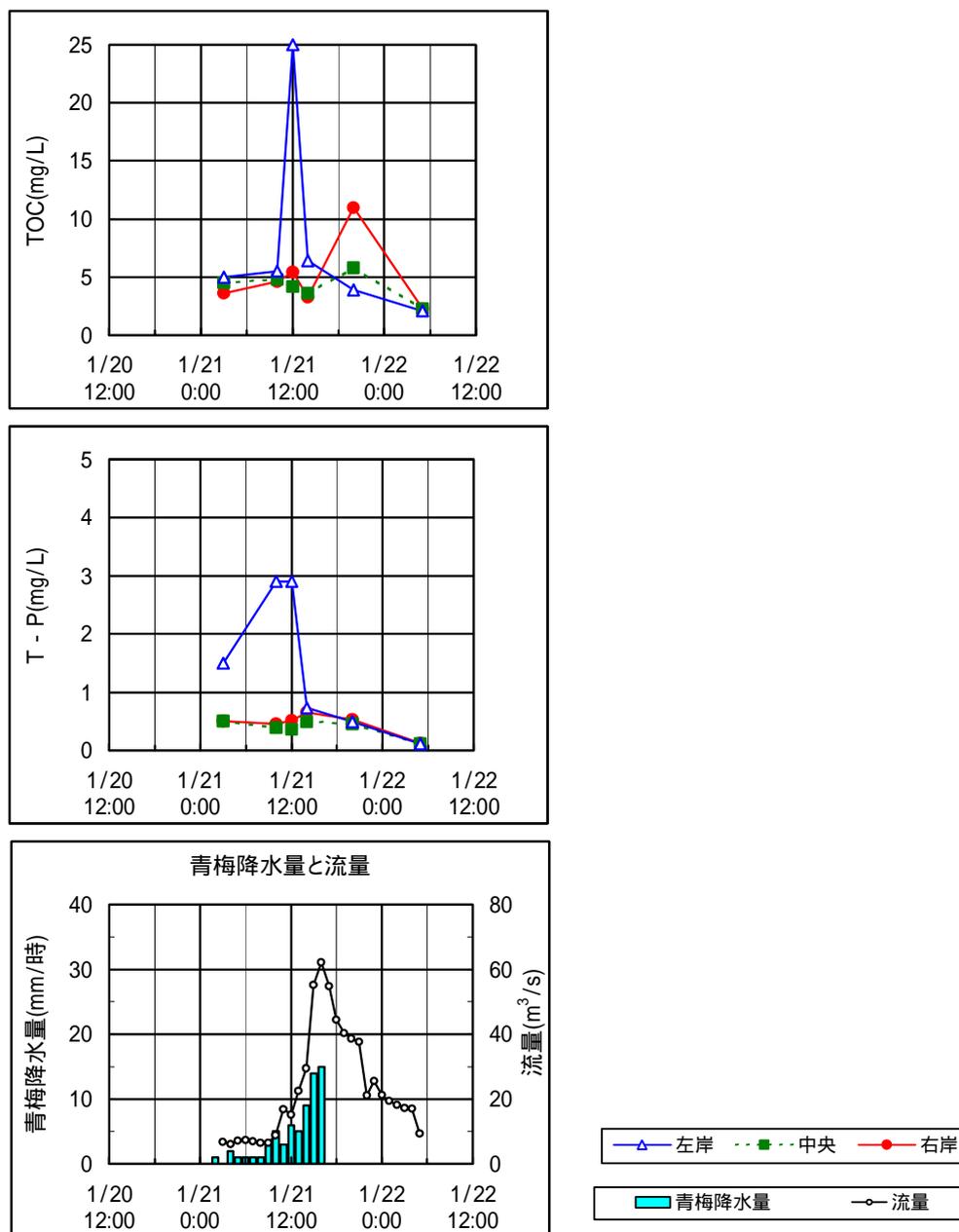


図 3.2.9 降雨時調査における降水量と一般項目の水質の関係

2) 内分泌攪乱物質

降雨時調査における、降水量と内分泌攪乱物質の水質の関係を図 3.2.10 に示した。

ノニルフェノール、ノニルフェノール換算値(合計)では、降雨による濃度の最大値を示した時間が、流量の最大値より早く現れた。

ビスフェノール A は、降雨による濃度の最大値が中央に最も大きくみられ、一般項目とは異なる傾向を示した。また、最大値を示した時間は、流量の最大値と比べて早く現れた。

17 - エストラジオールについては、ほとんどの調査結果が検出下限値未満の値を示したため、評価できなかった。

エストロンにおいても一般項目と同様に、降雨による濃度の最大値が左岸側で大きくみられた。しかし、最大値を示した時間をみると、一般項目や、他の内分泌攪乱物質より早かった。

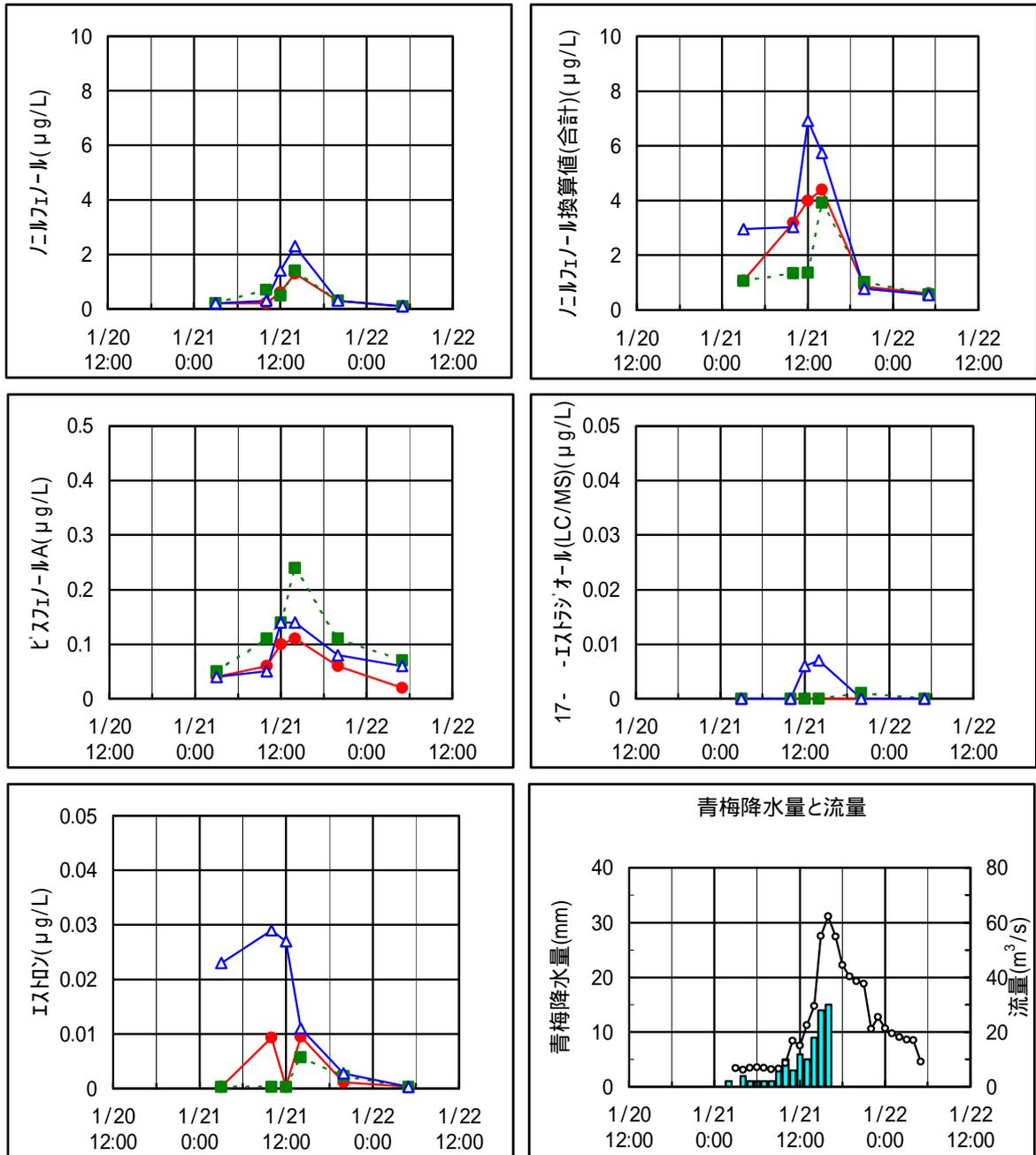


図 3.2.10 降雨時調査における降水量と内分泌攪乱物質の水質の関係

3.3 まとめ

- (1) ノニルフェノール、エストロゲンは、調査回ごとの多摩川本川の通過負荷量の変動は、拝島橋の通過負荷量、拝島橋から中央道多摩川橋の区間における流入負荷量の変動と異なる変動パターンを示し、その変動幅は2倍程度であった。ビスフェノールAは前2物質と異なり、多摩川本川の通過負荷量の変動は、拝島橋の通過負荷量、拝島橋から中央道多摩川橋の区間における流入負荷量の変動と同様の変動パターンを示した。
- (2) 河川への流入負荷量は、調査対象区間ではノニルフェノール、ビスフェノールAおよびエストロゲンともに下水処理場の寄与が大きく、その負荷量は調査回ごとに変動していた。また、樋管からのノニルフェノール、ビスフェノールAの流入負荷量は、調査回によっては全流入負荷量(拝島橋の通過負荷量 + 拝島橋～中央道多摩川橋の支川・下水処理場・樋管からの流入負荷量)の10%を占めており、樋管からの流入負荷量も変動することが確認された。
- (3) 樋管は処理場放流水に比べ濃度変動が激しく、その濃度範囲はノニルフェノールで1.7～8.6 $\mu\text{g/L}$ (野水堀排水樋管)であった。
- (4) 底質中の内分泌攪乱物質含有量は、化学合成由来であるノニルフェノール、ビスフェノールAは、拝島橋(調査区間の上流端)、中央道多摩川橋(調査区間の下流端)に比べて、調査区間内のJR中央線下の堰においてノニルフェノールで約5倍(57 $\mu\text{g/kg:ND}$ を1/2NDとした平均)、ビスフェノールAで約10倍(2.3 $\mu\text{g/kg:ND}$ を1/2NDとした平均)と高かった。その他の物質では物質ごとに濃度の分布状況が異なり一定の傾向はみられなかった。
- (5) 降雨の影響と考えられる本川流量の増加が確認されるとともに、日野橋においてノニルフェノール類、ビスフェノールAおよびエストロンの濃度も上昇し、日野橋の上流に流入する支川、下水処理場および樋管からの流入、河床等の堆積物の掃流の影響と考えられた。また、日野橋におけるノニルフェノール類、ビスフェノールAおよびエストロンは、濃度の最大値が流量の最大値より早い時間に現れたことから、これらの物質は、降雨によって初期流出することが示唆された。

4 内分泌攪乱物質の対策に関する検討

4.1 浄化施設調査

4.1.1 調査目的

河川管理者が河川内で行う有機汚濁の低減対策の一つとして河川直接浄化技術がある。現在、内分泌攪乱物質の水質基準は設定されていないが、今後、生態系への影響が問題となり、対策、監視が必要となることも予想される。

河川直接浄化技術を適用した浄化施設は、内分泌攪乱物質を除去・低減する目的で設置されたものではない。しかし本調査では、将来、河川内での内分泌攪乱物質対策が必要となった場合の対策手法の基礎資料を得ることを目的として、国土交通省が設置する各種の浄化施設において、内分泌攪乱物質の除去効果の把握を行った。

4.1.2 調査内容

(1) 対象施設

調査対象とする施設は、各地方整備局に対して行ったアンケートの結果に、(財)河川環境管理財団が実験を行った 1 施設を加えた 33 施設の中から選定を行った。選定対象浄化施設の内訳について、表 4.1 に示す。

これらの施設の中から、礫間接触酸化(曝気有・無)各 2 設、プラスチック接触酸化(曝気有) 1 施設、植生浄化および土壌浄化各 1 施設の計 7 施設について調査を行うこととした。

表 4.1 選定対象浄化施設の内訳

浄化方式							計
礫間接触酸化(曝気有)	礫間接触酸化(曝気無)	プラスチック接触酸化(曝気有)	プラスチック接触酸化(曝気無)	植生浄化	土壌浄化	凝集沈殿(PAC)急速ろ過	
11	11	6	0	2	3(2)	1	33

注：表中のカッコ内の数字は他の方式との併用施設数を示す。

表 4.2 調査対象施設の概要

礫間接触酸化(曝気有)

水系名	対象河川名	施設名	稼動開始年	実績水量:m ³ /s H12 度平均	選定根拠
利根川水系	綾瀬川	越谷浄化施設	平成7年	0.60 (0.5hr)	全国実態把握調査(綾瀬川：内匠橋)において、検出された内分泌攪乱物質の項目数が多く、高濃度であったため選定した。
淀川水系	桂川	天神川浄化施設	平成4年	0.219 (1.3hr)	H12 年度の調査において対象とした河川に設置されているため選定した。

実績水量欄のカッコ内は平均滞留時間(パンフレットによる)を示す。

礫間接触酸化(曝気無)

水系名	対象河川名	施設名	稼動開始年	実績水量:m ³ /s (H12 度平均)	選定根拠
多摩川水系	根川	根川浄化施設	平成10年	0.22 1.3hr	今年度の流入実態調査の調査区間であることから選定した。
利根川水系	袋川	袋川浄化施設	平成11年	0.90 (4.7hr)	施設は、土壌浄化施設がセットになっており、同じ条件で両施設の調査が可能であることから選定した。

実績水量欄のカッコ内は平均滞留時間(パンフレットによる)を示す。袋川浄化施設は施設全体(礫間接触酸化施設 土壌浄化施設)の滞留時間を示す。

ひも状接触酸化(曝気有)

水系名	対象河川名	施設名	稼動開始年	実績水量:m ³ /s H12 度平均	選定根拠
利根川水系	矢場川	本矢場川浄化施設	平成10年	0.41 (0.9hr)	アンケート結果において、モニタリングデータがあった3施設(本・上・下矢場川浄化施設)のうち、実績水量が最も多い施設を選定した。

実績水量欄のカッコ内は平均滞留時間(パンフレットによる)を示す。

植生浄化

水系名	対象河川名	施設名	稼動開始年
利根川水系	山王川	山王川植生浄化実験施設 (ヨシ槽:刈取り有)	平成8年

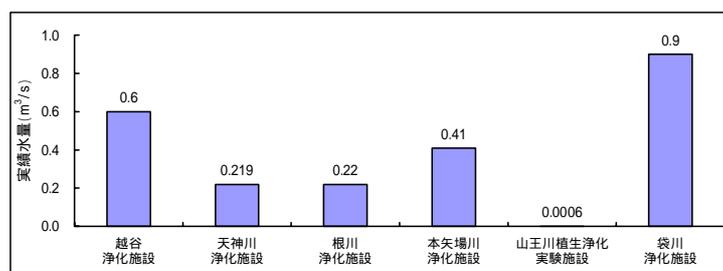
実績水量欄のカッコ内は平均滞留時間(パンフレットによる)を示す。

土壌浄化(+ 礫間接触酸化)

水系名	対象河川名	施設名	稼動開始年	実績水量:m ³ /s H12 度平均	選定根拠
利根川水系	袋川	袋川浄化施設	平成11年	0.90 (4.7hr)	施設は、礫間接触酸化施設がセットになっており、同じ条件で両施設の調査が可能であることから選定した。

実績水量欄のカッコ内は、施設全体(礫間接触酸化施設 土壌浄化施設)の平均滞留時間(パンフレットによる)を示す。

対象とする浄化施設の規模を、平成12年度の実績水量を基に比較した。浄化施設の施設規模比較を図4.1.1に示した。



注)実績水量の値は、平成12年度の平均値を用いた。

図 4.1.1 対象浄化施設の施設規模比較

(2) 調査日

調査は平成 13 年 12 月～平成 14 年 2 月の間に各施設 3 回ずつ行うこととし、調査日は、各施設管理者と協議の上決定した。表 4.3 に、各浄化施設の調査日を示した。

表 4.3 浄化施設調査日

浄化施設名	1 回目	2 回目	3 回目
越谷浄化施設	2002 年 1 月 24 日	2002 年 1 月 31 日	2002 年 2 月 7 日
天神川浄化施設	2002 年 1 月 24 日	2002 年 1 月 31 日	2002 年 2 月 7 日
根川浄化施設	2001 年 12 月 19 日	採水不可のため調査中止	
袋川浄化施設	2001 年 12 月 20 日	2002 年 1 月 10 日	2002 年 1 月 17 日
本矢場川浄化施設	2001 年 12 月 20 日	採水不可のため調査中止	
山王川植生浄化実験施設	2001 年 12 月 20 日	2002 年 1 月 9 日	2002 年 1 月 24 日

根川・袋川浄化施設については、メンテナンス工事のため 2 回は採水不可であった。本矢場浄化施設については、調査期間中に本矢場川が濁水となり、取水が中止された。

(3) 試料採取地点

水質

採水地点は、基本的には以下に示す 2 地点とし(地点の考え方は図 4.1.2 参照)、袋川浄化施設は土壌浄化と礫間接触酸化の 2 種類の浄化施設が接続されているため、両施設間の接続部の採水地点を追加した。

- ・ 浄化施設の入口
- ・ 浄化施設の出口

底質

採泥地点は、基本的には図 4.1.2 に示す 2 エリアのうち、採泥可能な数地点とした。ただし、施設によっては浄化槽内の汚泥回収が困難なこと、発生汚泥の貯留槽が設置されていない施設もあることから、取水、放流側の各集水管接続部等の柵を対象とした。なお、各施設の採水・採泥地点は現地踏査結果をもとに決定した。

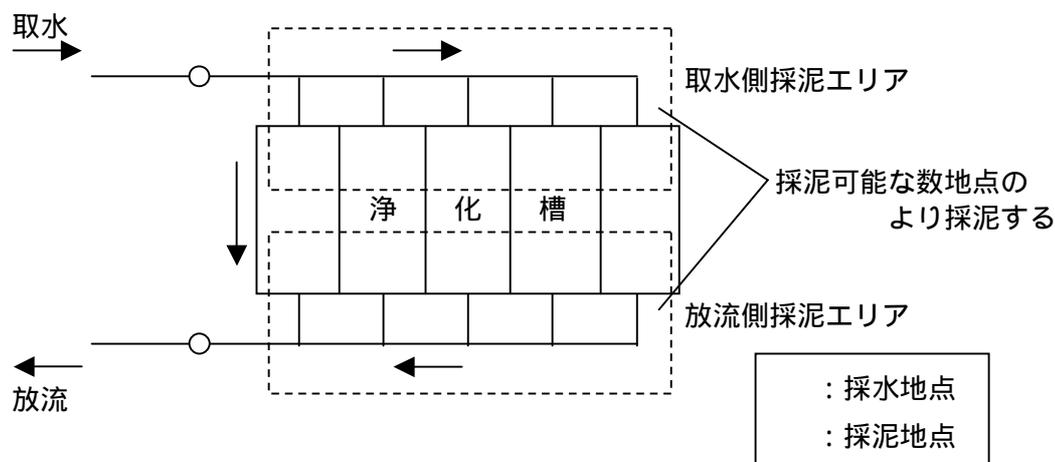


図 4.1.2 試料採取地点の考え方

(4) 試料採取方法

1) 水質

採水は施設の滞留時間にかかわらず、9:00 から6時間おきに4回行い、4回分の試水から採水時の流量に応じたコンポジットサンプル(1 サンプル)を調整し、分析に供した。

2) 底質

底質は取水側、放流側の各採泥エリア内において、採泥可能な数地点から採泥した試料をコンポジットし、取水側、放流側各 1 サンプルとした。なお、採泥は最初の採水日に1回行った。

3) ヨシ

植生浄化施設については、施設内のヨシに内分泌攪乱物質の生物濃縮が起こっている可能性があることから、ヨシ中の内分泌攪乱物質の含有量を確認した。ヨシの採取は、施設内の各区画から代表性を考慮して位置を変え5地点程度から10本以上を採取し、合わせて1サンプルとした。なおヨシの採取は、最初の採水日に1回行った。

(5) 調査対象物質

1) 測定項目

・ 内分泌攪乱物質

対象物質は、河川での検出が考えられる平成 13 年度全国調査基本対象項目全項目とした。

また、除去機構を把握するため、水質試料は孔径 1 μ m のグラスファイバーろ紙でろ別し、ろ過前試料とろ液試料について分析した。なお、フタル酸ジ-n-ブチルに関してはトラベルブランクを測定した。内分泌攪乱物質分析項目を表 4.4 に示す。

表 4.4 内分泌攪乱物質分析項目

水 質	汚 泥
4-t-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	ノニルフェノール
ノニルフェノールエトキシレート(n=15 まで)	ノニルフェノールエトキシレート(n=15 まで)
ノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0~2)	ノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0~2)
フタル酸ジ-n-ブチル	フタル酸ジ-n-ブチル
ビスフェノ-ルA	ビスフェノ-ルA
17 β -エストラジオール(LC/MS)	17 β -エストラジオール(LC/MS)
4-t-ブチルフェノール	4-t-ブチルフェノール
ベンゾフェノン	ベンゾフェノン
エストロン	エストロン
	ベンゾ(a)ピレン

・一般項目

一般項目の測定については表 4.5 のとおりとした。

表 4.5 一般項目分析項目

水 質	汚 泥
pH	含水率
導電率	強熱減量
SS	TOC
BOD	
TOC(総量)	
TOC(溶存態)	

・その他

上記以外の項目としては、各採水地点において、流量、水温および透視度の測定を行った。

2) 分析方法

各分析項目の分析方法、検出下限値、定量下限値等の詳細については、「平成 13 年度 環境ホルモン調査・分析に関する留意事項」に基づいて決定した。

また、ヨシの分析は、衛生試験法・註解 食品汚染物試験法に準拠した前処理を行い分析に供した。

4.1.3 調査結果

(1) 水質

各浄化施設について、一般項目・内分泌攪乱物質の除去率をまとめ、表 4.6 に示した。

各物質の平均除去率をみると、一般項目では 20～35%であるのに対し、内分泌攪乱物質は 20～44%であり、ほぼ同様の除去率であった(ノニルフェノールおよびその前駆物質は換算値合計で代表させている)。

内分泌攪乱物質では、化学合成由来である物質は 30%前後であり、人畜由来の物質では 17-エストラジオール(LC/MS)は流入水の濃度が低く評価は困難であったが、エストロンは 45%弱とやや高い除去率であった。

なお、ノニルフェノール換算値とは、ノニルフェノールの前駆物質であるノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0～2)およびノニルフェノールエトキシレート(n=1～15)が、全て分解されノニルフェノールが生成されたと仮定した時のノニルフェノール総量を示す。

ノニルフェノール換算値(合計)の算出方法

ノニルフェノキシエトキシ酢酸の換算

ノニルフェノキシエトキシ酢酸とノニルフェノールのモル比が 1:1 の関係にあるため、ノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0～2)の濃度を分子量で割った後にそれらを合計し、これにノニルフェノール分子量を掛け合わせ、算出した。

ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸：NPEC) =

$$(NPEC0 \text{ 濃度} / 398.5 + NPEC1 \text{ 濃度} / 442.6 + NPEC2 \text{ 濃度} / 486.6) \times 220.4$$

ノニルフェノールエトキシレートの換算

ノニルフェノールエトキシレート(n=1～15)濃度に、下記の換算係数を掛け合わせたものを合計して算出した。

換算係数 n=1～4 : 0.714、n=5～15 : 0.333

ノニルフェノール換算値(合計)の算出

ノニルフェノール、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸)、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノールエトキシレート)を合計し、算出した。

表 4.6 各浄化施設における除去率

単位 上欄 mg/L:一般項目、μg/L:EDCs
下欄 %

浄化施設	SS	BOD	TOC	4-t- オキシル フェノール	ノニル フェノール	ノニル フェノール 換算値 合計	フタル酸 ジ-n- ブチル	ビスフェノールA	17 - エストラジオール (LC/MS)	エストロン	4-t- ブチルフェノール	ベンゾ フェノン	
越谷浄化施設	19 15 19.7	10.0 8.0 17.3	6.0 4.0 30.2	0.06 0.05 4.8	0.7 0.7 0.0	5.3 4.8 8.4	0.5 0.4 16.7	0.13 0.13 2.4	0.0005 0.0007 -	0.0078 0.0055 19.8	0.02 0.02 0.0	0.02 0.02 -	
天神川 浄化施設	3 1 83.3	2.5 1.2 29.4	1.3 1.1 17.2	ND ND -	ND ND -	0.4 0.1 63.3	0.3 ND -	ND ND -	ND 0.0008 -	0.0080 ND -	ND ND -	ND ND -	
根川浄化施設	3 1 -	2.5 1.2 50.0	1.3 1.1 9.5	ND ND -	ND ND -	0.4 0.3 18.2	0.3 ND -	0.1 ND 50.0	ND ND -	0.0013 ND -	ND ND -	ND ND -	
本矢場川 浄化施設	4 4 0.0	4.1 3.6 0.0	4.7 4.0 14.9	0.13 0.06 53.8	10.4 4.7 54.7	10.6 3.3 69.8	ND ND -	0.04 0.02 50.0	ND ND -	0.0053 ND -	0.03 0.02 33.3	0.02 ND -	
山王川植生 浄化実験施設	5 5 -4.4	13.0 5.8 47.2	6.5 3.4 29.9	0.01 ND 50.0	0.2 0.1 50.0	1.9 1.4 23.3	ND ND -	0.05 0.03 26.9	0.0005 ND -	0.0035 0.0073 -70.5	ND ND -	ND ND 0.0	
袋川 浄化 施設	磯間 接触 酸化 施設	5 2 0.0	14.7 7.1 50.5	8.0 7.7 3.7	0.05 0.04 4.4	0.8 0.8 9.5	13.6 12.1 10.2	ND ND -	1.33 1.14 13.9	ND ND -	0.0170 0.0110 35.0	0.08 0.07 8.3	0.55 0.53 4.7
	土壌 浄化 施設	2 2 0.0	7.1 5.7 21.5	7.7 5.7 25.0	0.04 0.03 36.1	0.8 0.4 45.8	12.1 8.2 33.2	ND ND -	1.14 0.70 39.8	ND ND -	0.0110 0.0060 44.2	0.07 0.04 42.9	0.53 0.29 44.7
	施設 全体	20.0	60.8	27.7	29.1	52.4	40.2	-	47.0	-	63.9	47.6	47.3
	全施設平均	16.4	30.8	18.6	29.8	32.0	32.3	16.7	30.5	-	7.1	21.1	16.5

各浄化施設の上欄は流入平均水質(放流平均水質(NDは扱わずに算出)を示し、下欄は平均除去率(以下参照)を示す。
平均除去率 = 各調査回において流入・放流水質とも有限の値の場合の除去率 = 流入側水質 - 放流側水質 / 流入側水質 × 100% を求め、その平均値とした。
- を付した除去率は、流入側より放流側の水質が高い値を示した場合を示す。
「-」は、流入・放流水質が検出下限値以下、あるいは検出下限値に近い値(検出下限値の2倍以内)の場合を示し、全施設平均算出時には除いた。

(2) 底質

各浄化施設における底質の内分泌攪乱物質含有量は、化学合成由来の物質では全国実態調査における河川の底質含有量より 10 ~ 1000 倍程度高い値を示し、施設内に蓄積されている可能性が示唆されたが、人畜由来の物質については、全国実態調査における河川の底質含有量とほぼ同程度であった(表 4.1.7 参照)。

表 4.1.7 全浄化施設における底泥と全国実態調査における
河川底泥中の主な内分泌攪乱物質の含有量範囲(μg/kg 乾重)

項目	4-t-オキシル フェノール	ノニル フェノール	換算値 合計	フタル酸 ジ-n- ブチル	ビスフェノールA	17 - エストラジオール (LC/MS)	エストロン
全浄化施設の底質 含有量の範囲	76.17 ~ 228.52	1.5 ~ 11740.1	23.3 ~ 34510.6	ND ~ 917.6	0.5 ~ 189.4	ND ~ 0.16	ND ~ 1.29
全国実態調査底質 含有量の範囲	ND ~ 16	3.5 ~ 390	3.5 ~ 64.3*	-	ND ~ 6.7	ND ~ 0.05	ND ~ 0.59

注: 全国実態調査底質含有量の換算値合計は、流入実態調査(多摩川: 拝島橋、堰(中央線下)および中央道多摩川橋)の結果を示す。

4.2 なじみ放流施設調査

4.2.1 調査目的

本調査は、内分泌攪乱物質対策の基礎資料とすることを目的として、下水処理場からの放流水に対する水質対策として実施されているなじみ放流施設の、内分泌攪乱物質に対する効果を確認するために行った。そのために、なじみ放流施設への流入水質、施設からの流出水質を確認し、施設通過による水中の内分泌攪乱物質の変化傾向を確認した。

4.2.2 調査内容

(1) 対象施設

(財)河川環境管理財団が、平成7年度に全国の下水処理場を対象にアンケート調査を実施した中で、特徴ある工夫事例を平成8年度に現地踏査し、とりまとめた23施設およびその後稼働した2施設を加えた25施設のなかから、なじみ放流施設として典型的な施設構造(素堀水路、池で構成)であるリヴァイブ波田(長野県東筑摩郡波田町83-11)とした。

(2) 調査日

調査は平成14年1月17日～18日、22日～23日、2月7日～8日の3回行った。

(3) 採水地点

採水地点は、なじみ放流施設の開始地点、河川との合流前および中間地点の3ヵ所と、上流から流下する農業用排水路が合流する前の農業用水および農業用水合流後の2地点を追加し、計5地点とした(図4.2.1参照)。



図 4.2.1 調査地点

(4) 採水方法

採水は6時間おきに4回行うこととし、4回分の試水から採水時の流量に応じたコンポジットサンプル(1 サンプル)を調整し、分析に供した。採水時間は、処理施設放流水量の時間変動を考慮し、10時、16時、22時、4時とした。

(5) 調査対象物質

1) 測定項目

測定項目については表 4.7 に示すとおり、内分泌攪乱物質は平成 13 年度全国調査基本対象項目全項目とし、一般項目も測定した。

表 4.7 測定項目

内分泌攪乱物質	一般項目
4-t-オクチルフェノール	pH
ノニルフェノール	導電率
ノニルフェノールエトキシレート(n=15まで)	SS
ノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0~2)	BOD
フタル酸ジ-n-ブチル	TOC(総量・溶存態)
ビスフェノールA	塩化物イオン
17-エストラジオール	流量
4-t-ブチルフェノール	水温
ベンゾフェノン	透視度
エストロン	

2) 分析方法

各分析項目の分析方法、検出下限値、定量下限値等の詳細については、「平成 13 年度 環境ホルモン調査・分析に関する留意事項」に基づいて決定した。

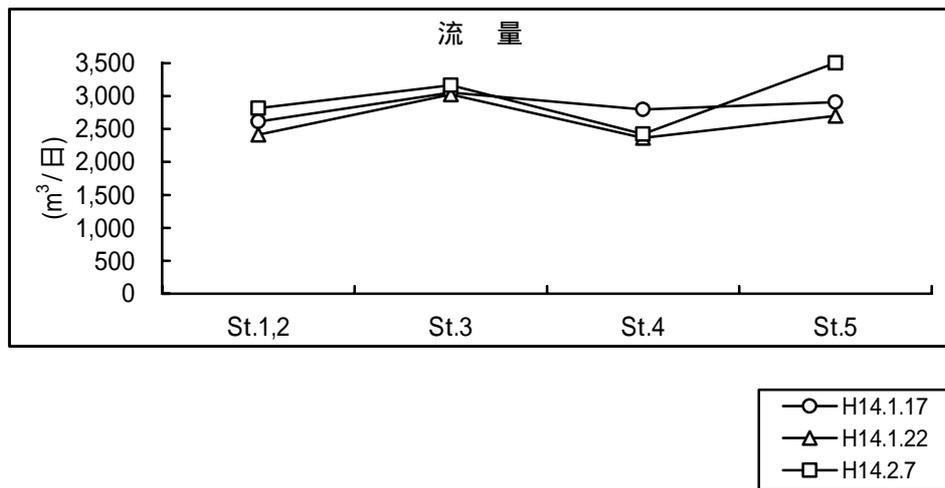
4.2.3 調査結果

(1) 流量

流量の測定結果を図 4.2.2 に示す。

調査日の下水処理場(リヴァイブ波田)の稼働状況(放流量)は、それぞれ 2,235、2,401、2,271(m³/日)であり、特異な放流はみられなかった(平成 13 年 12 月~平成 14 年 2 月の 3 ヶ月間の平均放流量は 1,972m³/日)。一方、上流から流れてくる農業用水は、それぞれ 378、11、544(m³/日)であり、変動していたものの、なじみ放流施設への流入量としてみると全体の 4~24%を占めていた。

なお、St.2~St.5 の各調査地点における流速は、0.13~0.15m/sec.の範囲であり、施設の水路全長が約 400m であることから、途中の池の滞留時間を無視したみかけ上の滞留時間は、45 分程度と考えられる。



St.1,2の流量は合計値を示す。

図 4.2.2 なじみ放流施設における流量測定結果

(2) 水質

一般項目(SS、BOD、TOC等)では、流下に伴う水質変化はみられなかった。内分泌攪乱物質の水質調査結果をまとめたものを図 4.2.3 に示す。全ての項目について流入水濃度が低かったものの、化学合成品由来の物質では、4-t-オクチルフェノールおよびビスフェノールAの第3回調査以外は、流下に伴う水質変化はみられなかった。これは、施設の滞留時間が途中の池を考慮すると45分以上であり、河川直接浄化施設の滞留時間に比較すると長いものの、水路の構造が礫等の沈降を促進させるような構造物等がない単純な開水路であることが要因の一つと考えられる。

また、人畜由来の物質では17-エストラジオールは流入水濃度が検出下限値未満で評価できなかったが、エストロンは池を越えて水質が高くなった。

なお、ノニルフェノール換算値とは、ノニルフェノールの前駆物質であるノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0~2)およびノニルフェノールエトキシレート(n=1~15)が、全て分解されノニルフェノールが生成されたと仮定した時のノニルフェノール総量を示す。

ノニルフェノール換算値(合計)の算出方法

ノニルフェノキシエトキシ酢酸の換算

ノニルフェノキシエトキシ酢酸とノニルフェノールのモル比が1:1の関係にあるため、ノニルフェノキシエトキシ酢酸(n=0~2)の濃度を分子量で割った後にそれらを合計し、これにノニルフェノール分子量を掛け合わせ、算出した。

ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸 : NPEC) =

$$(NPEC0 \text{ 濃度} / 398.5 + NPEC1 \text{ 濃度} / 442.6 + NPEC2 \text{ 濃度} / 486.6) \times 220.4$$

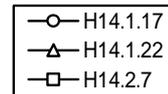
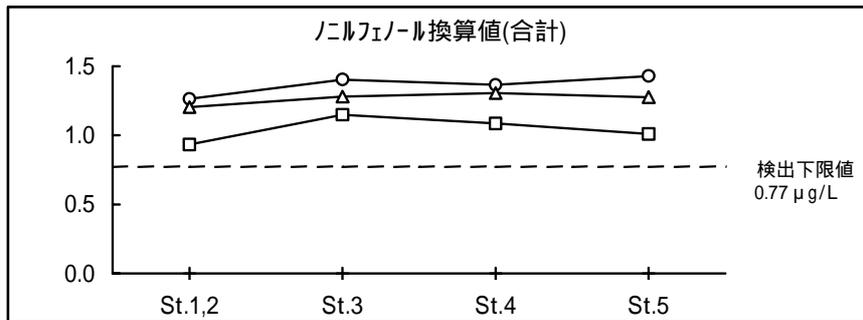
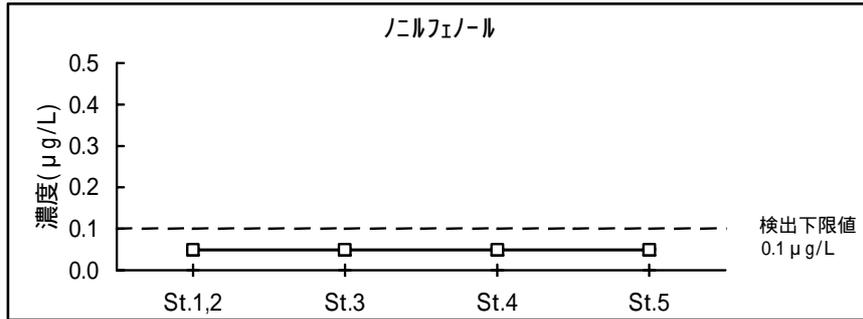
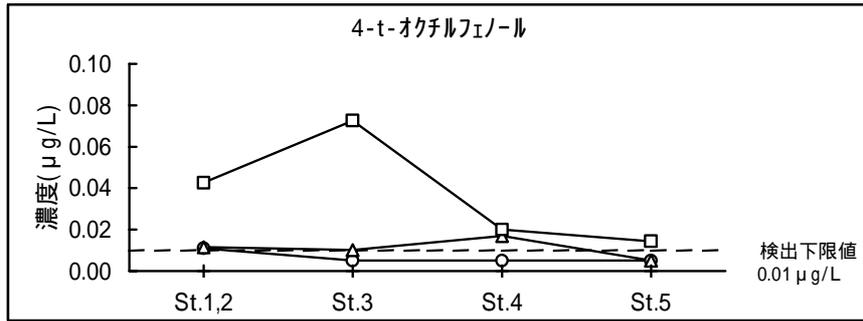
ノニルフェノールエトキシレートの換算

ノニルフェノールエトキシレート(n=1~15)濃度に、下記の換算係数を掛け合わせたものを合計して算出した。

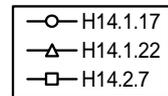
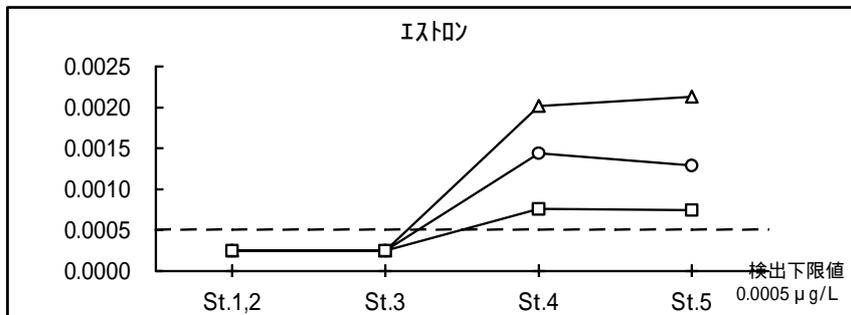
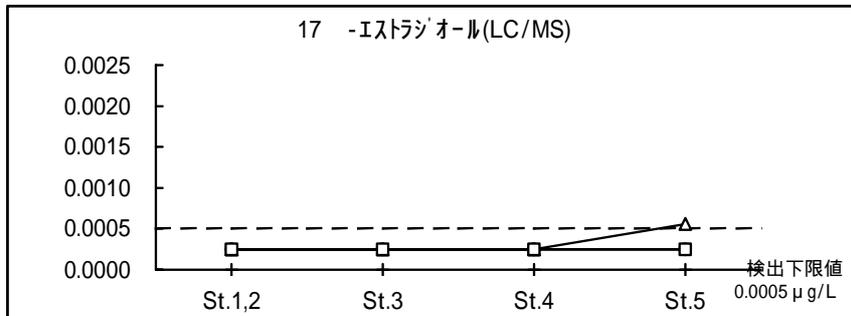
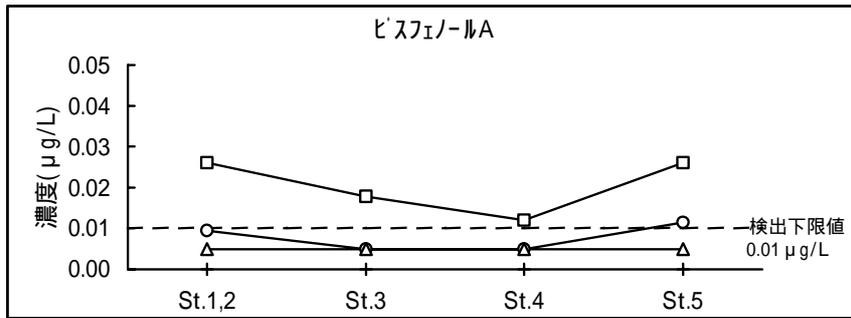
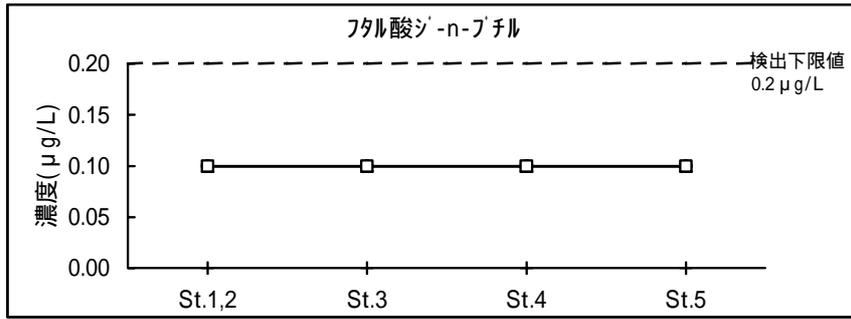
換算係数 n=1~4 : 0.714、n=5~15 : 0.333

ノニルフェノール換算値(合計)の算出

ノニルフェノール、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノキシエトキシ酢酸)、ノニルフェノール換算値(ノニルフェノールエトキシレート)を合計し、算出した。



St.1,2の水質は、各々の水質から流量比を用いて加重平均した値
 図 4.2.3(1) なじみ放流施設における主な内分泌攪乱物質の調査結果



St.1,2 の水質は、各々の水質から流量比を用いて加重平均した値
 図 4.2.3(2) なじみ放流施設における水質調査結果(内分泌攪乱物質)

4.3 内分泌攪乱物質の対策に関する検討のまとめ

各種の河川直接浄化施設、なじみ放流施設の内分泌攪乱物質の除去効果については、礫間接触酸化施設等の計7施設、なじみ放流施設1施設について調査を行った。

河川直接浄化施設の調査結果では、各施設の流入水と放流水の水質を比較すると、一般項目(BOD、TOC)では20～30%の除去率が得られ、化学合成品由来の内分泌攪乱物質の除去率も30%前後と同様の結果であった。人畜由来の17-エストラジオール(LC/MS)は流入水の濃度が低く、エストロンを含めて流入水よりも放流水の方が高い場合があるなど評価は困難であったが、除去されている施設では、エストロンは40%強とやや高い除去率であった。

また、各浄化施設における底質の内分泌攪乱物質含有量は、化学合成品由来の物質では全国実態調査における河川の底質含有量より10～1000倍程度高い値を示し、施設内に蓄積されている可能性が示唆された。一方、人畜由来の物質については、全国実態調査における河川の底質含有量とほぼ同程度であった。このことより、河川直接浄化施設は、人畜由来のエストロゲンを除く内分泌攪乱物質を水中から除去する効果があり、施設内に底質(汚泥)として蓄積されている可能性が示唆された。

なお、なじみ放流施設における内分泌攪乱物質の除去効果については、検出下限値以下の項目が多く、効果は確認できなかった。

今回の調査では、一般項目の除去率が比較的低い結果となったが、調査時期が冬季であることを考えると、微生物等による分解能が低かったことが原因の一つと考えられる。したがって、内分泌攪乱物質の除去率についても過小評価の可能性もあり、内分泌攪乱物質の対策としての河川直接浄化施設の効果については、今後も知見の収集を図っていく必要がある。

5 今後の調査の考え方

5.1 水質調査について

内分泌攪乱物質は、現状では生態系全般への影響について全てが明確にはなっておらず、環境基準も設定されていないが、生物の生殖への影響が考えられていること、また、社会の関心も高いことから将来的な対策等のためデータの蓄積を図ることが重要である。

このようなことから平施 13 年度までの調査結果も踏まえ、今後の直轄管理区間における当該物質の調査を、河川管理の観点から、河川の生態系保全のために内分泌攪乱物質の動向の概略を把握することを目的に、効率化重点化を図り行なっていくこととする。

5.2 用語の定義

内分泌攪乱物質についての調査の考え方を整理するに当たり、ここでは以下のように用語を定義する。

- ・ 調査項目

調査項目とは、今後の内分泌攪乱物質の水質調査において対象とする物質である。この物質は、現在(平成 14 年 11 月)までの内分泌攪乱物質の影響に関する知見と 13 年までの調査における検出割合等をもとに、選定した物質であり、今後新たな知見が得られた場合は、随時見直しを行うものである。

- ・ 重点調査濃度

重点的な調査を実施する際の目安とする濃度。安全性に関する数値ではない。

5.3 調査項目の考え方

調査項目は、平成 10 年度からの調査結果における該当地点の検出状況を踏まえ、他省庁の調査結果等を参考に、内分泌攪乱作用の生態系への影響が確認された物質及び影響の恐れがあるとされている物質を選定することとする。また、内分泌攪乱作用の影響についての新たな報告がなされた場合は、随時、調査項目を見直すものとする。

国土交通省では平成 10 年度から実施した全国実態調査で「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」に取り上げられた 65 物質の中から、国内生産量、環境中での検出状況、女性ホルモン作用および作用の強さ等を踏まえ、随時調査対象物質について見直しを行い、最終年度(平成 13 年度)には水質については 7 物質(4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、ビスフェノールA、17 β -エストラジオール(LC/MS 法)、エストロン、ベンゾフェノン)としてきた。

一方、前述の「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」に取り上げられた 65 物質について、各物質の女性ホルモン作用および作用の強さ等に関する調査研究を実施しており、環境省は優先してリスク評価を行う物質として平成 12 年度に 12 物質を平成 13 年度に 8 物質を選定しているが、その途中結果が平成 14 年に公表されている(参考資料 参照)。このうち、ノニルフェノール及び 4-t-オクチルフェノールについては、環境省の調査により魚類に対する内分泌攪乱作用を有すると確認されている。

これらの結果を勘案すると、調査項目は以下のように考えられる。

- ・ 国土交通省が平成 13 年度に調査を行った 7 物質のうち、4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールは前述のように魚類に対する内分泌攪乱作用が確認されており、今後とも監視を続けていく必要がある。
- ・ 人畜由来であることから「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」の 67 物質には含まれていないものの、17- β -エストラジオールおよびエストロンは文献¹⁾等において内分泌攪乱作用が確認されたと報告されていることから今後とも監視を続けていく必要がある。
- ・ ビスフェノール A については、文献²⁾等において内分泌攪乱作用が確認されたと報告されており、過去の調査において検出率が 30～40%以上と高いことから、これらの項目についても今後とも監視を続けていく必要がある。
- ・ フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルおよびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルについては、過去の調査において比較的検出率高く(10%以上)、内分泌攪乱作用が疑われており、これらの物質も監視が望ましい。
- ・ フタル酸ジシクロロヘキシル、ベンゾフェノンについても内分泌攪乱作用が疑われているものの、過去の調査ではフタル酸ジシクロロヘキシルは検出されていないこと、ベンゾフェノンは検出地点が 2～3 地点(5～14 地点中)と少なく、平成 13 年度の調査でも 4 地点(131 地点中)と検出地点が少ないことから、この 2 物質は現段階では監視項目から省くこととする。

以上を整理して、調査項目は魚類に対する内分泌攪乱作用が確認されている2物質、文献等において内分泌攪乱作用が確認されたと報告されている3物質に加え、内分泌攪乱作用が疑われており、過去の調査において検出率が比較的高かった(10%以上)3物質の計8物質を調査対象物質とする。

環境省のリスク評価において魚類に対する内分泌攪乱作用が確認された物質(2物質)

- ・4-t-オクチルフェノール
- ・ノニルフェノール

過去の実態調査において検出されており文献等において内分泌攪乱作用が確認されたと確認されている物質(3物質)

- ・ビスフェノールA
- ・17 β -エストラジオール(LC/MS法)
- ・エストロン

過去の実態調査において検出率が比較的高く(10%以上)、内分泌攪乱作用が疑われている物質(3物質)

- ・フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
- ・フタル酸ジ-n-ブチル
- ・アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

5.4 重点調査濃度の設定について

重点調査濃度は、内分泌攪乱作用が環境省のリスク評価で確認されている物質及び過去の検出率が比較的高く文献等で内分泌攪乱作用が確認されている物質を対象に設定することとし、重点的な調査を実施する際の目安とする。なお、重点調査濃度については、新たな知見等が公表された場合は、随時見直すこととする。

重点調査濃度の設定は、生態系への影響が確認され、魚類等への予測無影響濃度(最大無作用濃度に安全係数の1/10を乗じた濃度)が、環境省の評価あるいは文献等により報告されている物質については、予測無影響濃度に1/2を乗じた値を重点調査濃度とする。

なお1/2を乗ずるのは水質の時間的変動等を考慮し安全側にたって調査を強化するためである。

他の物質については、既往の最小影響濃度あるいは類似物質の最小影響濃度の1/10を乗じ、さらに1/4を乗じた値を重点調査濃度とする。

なお1/10を乗ずるのは4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールの予測無影響濃度の考え方に準じて、既往の文献等に示された最小影響濃度あるいは類似物質の最小影響濃度に1/10を乗じるものであり、1/4を乗ずるのは、最小影響濃度と最大無作用濃度

の関係が不明であることから 1/2 を乗じ、さらに水質の時間的変動を考慮し安全側にたって調査を強化するため 1/2 を乗じるものである。

内分泌攪乱物質の影響について 2002 年 10 月時点では、メダカへの予測無影響濃度として 4-t-オクチルフェノールは 0.992 $\mu\text{g/l}$ 、ノニルフェノールは 0.608 $\mu\text{g/l}$ が報告されているが、他の物質についてはまだ報告されていない。

したがって、現時点では上記の考え方では以下のように設定される。

4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール

予測無影響濃度に 1/2 を乗じた値を重点調査濃度とする。

したがって、4-t-オクチルフェノールは 0.496 $\mu\text{g/l}$ 、ノニルフェノールは 0.304 $\mu\text{g/l}$ となる。

4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノール以外の物質

ビスフェノールAは、収集した 52 文献の中で長期暴露において影響がみられた最低濃度（最小影響濃度）が 16 $\mu\text{g/l}$ であったことからその 1/10 の 1.6 $\mu\text{g/l}$ に 1/4(1/2 \times 1/2)を乗じて 0.4 $\mu\text{g/l}$ とした。

また、17 β -エストラジオール(LC/MS 法)については、収集した 52 文献の中で長期暴露において影響がみられた最低濃度（最小影響濃度）が 0.01 $\mu\text{g/l}$ であったことから 1/10 の 0.001 $\mu\text{g/l}$ に 1/4(1/2 \times 1/2)を乗じた 0.00025 $\mu\text{g/l}$ とした。ただし、この数値は現在(平成 14 年 11 月)の分析技術における検出下限値(0.0005 $\mu\text{g/l}$)を下回ることから、今後分析精度が上がり、検出下限値が 0.00025 $\mu\text{g/l}$ を下回るまでの期間は、現在の検出下限値を重点調査濃度とする。

エストロンについては、現在(平成 14 年 11 月)エストロゲン活性に関する既往の報告等が十分ではない状況である。しかしながら、エストロンは 17 β -エストラジオールが酸化した物質であり、エストロゲン活性は 17 β -エストラジオールのほうが強いと考えられることから、安全側にたって 17 β -エストラジオール(LC/MS 法)の重点調査濃度と同様とした。

表 5.4.1 重点調査濃度案

物質名	重点調査濃度 ($\mu\text{g/l}$)	備考
4-t-オクチルフェノール	0.496	環境省リスク評価結果による
ノニルフェノール	0.304	
ビスフェノールA	0.4	SOHONI Pら(2001)ファットヘッドミノー(<i>Pimephales promelas</i>)におけるビスフェノールAの長期暴露の生殖影響. Environ.Sci.Technol., Vol.35, No.14, 2917-2925.
17 β -エストラジオール (LC/MS法)	0.0005	柏田ら(2000)ヒメダカにおよぼす内分泌攪乱化学物質の世代影響. 日本水環境学会年会講演集, 34th, p563.
エストロン	0.0005	17 β -エストラジオール(LC/MS法)と同じとした。

5.5 調査地点の考え方

監視調査地点の選定に当たっては、環境基準が設定されていないため、内分泌攪乱物質の使用実態を踏まえ、利水、生態系の視点を含めて地点を選定するものとする。監視調査地点については、原則として過去に国土交通省が調査を行った測定地点から、以下の観点から選定する。

環境省のリスク評価において内分泌攪乱作用が確認された物質(2物質)および過去の調査において検出率が高く(30%以上)、文献等において内分泌攪乱作用が確認されている物質(3物質)については、全国 109 水系の各水系1地点以上を対象としてローリング調査を行うこととする。地点は、原則として順流最下流の環境基準点とし、環境基準点が順流最下流にない水系は最下流に位置する環境基準点とする。さらに、河川の状況・特性からみて監視調査が特に必要と考えられる地点も加えることとする。

上記物質のうち、環境省のリスク評価及び文献等において内分泌攪乱作用が確認されている物質(ノニルフェノール等5物質)については、過去の調査において 1 回でも重点調査濃度以上を示した地点については、上記監視調査とは別途に対象とする。

過去の調査において検出率が比較的高く(10%以上)、内分泌攪乱作用が疑われている物質(フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等 3物質)については、全国 109 水系の各水系1地点以上を対象としてローリング調査を行うこととする。地点は、原則として順流最下流の環境基準点とし、環境基準点が順流最下流にない水系は最下流に位置する環境基準点とする。さらに、河川の状況・特性からみて調査が特に必要と考えられる地点も加えることとする。

5.6 調査頻度の考え方

監視調査は、環境省のリスク評価、文献等で内分泌攪乱作用が確認された物質については、3年で一巡するローリング調査を行い、内分泌攪乱作用が疑われる物質について5～6年で一巡するローリング調査を行う。また、重点調査濃度を越えた地点における監視は毎年1回とする。なお、監視調査は公共用水域水質測定計画と同時に行うこととする。

環境省のリスク評価、文献等で内分泌攪乱作用が確認された物質は、3年に1回の調査を行なう。その他内分泌作用が疑われる物質については5～6年に1回の調査を行う。

過去の調査において、環境省のリスク評価、文献等で内分泌攪乱作用が確認されている物質が1回でも重点調査濃度以上を示した地点は、重点調査濃度以上を示した物質について年1回の測定を行うこととする。なお、測定は、重点調査濃度以上を示した物質のみとする。

6 底質等監視調査

6.1 底質調査の考え方

底質調査は、現在までの調査結果、既往の報告等では底生生物、魚類等への影響、底質中の内分泌攪乱物質の挙動等について未解明な部分が多いため、平成13年度調査において検出率が高かったベンゾ(a)ピレンについては、109水系を対象に順流部最下流の環境基準点等での測定を原則として測定頻度を下げ5～6年で一巡するローリング調査を行い、データの蓄積、検討を行うこととする。

6.2 魚類調査の考え方

魚類調査は、現在までの調査では、各調査地点の水質中の内分泌攪乱物質あるいは酵母により測定した女性ホルモン様活性とビテロゲニンが検出された雄コイの比率及び精巣異常のみつかった雄コイの比率の関係を検討したが、それぞれに有意な相関関係はみられなかった。このため、今後は現地での当該調査は実施しない。

しかし、内分泌攪乱物質の野生の魚類への影響については、未解明な部分も多いが、生態系保全の観点から河川管理上も重要な問題であることから、他機関の調査等の新たな知見の収集に努める。

参考文献

- 1)例えば、谷古宇靖子,高橋明宏,東谷忠,田中宏明(1999)組み換え酵母を用いた下水中のエストロゲン活性の測定.環境工学論文集,第36集,1999.
- 2)例えば、SOHONIPら(2001)ファットヘッドミノー(*Pimephales promelas*)におけるビスフェノールAの長期暴露の生殖影響. Environ.Sci.Technol., Vol.35, No.14, 2917-2925.

参考資料 環境省が優先してリスク評価に取り組む物質一覧

選定年度	物質名
平成 12 年度 (12 物質)	トリブチルスズ 4-オクチルフェノール ノニルフェノール フタル酸ジ-n-ブチル オクタクロロスチレン ベンゾフェノン フタル酸ジシクロヘキシル フタル酸ジ-2-エチルヘキシル トリフェニルスズ フタル酸ブチルベンジル フタル酸ジエチル アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル
平成 13 年度 (8 物質)	ペンタクロロフェノール アミトロール ビスフェノール A 2,4-ジクロロフェノール 4-ニトロトルエン フタル酸ジペンチル フタル酸ジヘキシル フタル酸ジプロピル
平成 14 年度 (8 物質)	ヘキサクロロベンゼン ヘキサクロロシクロヘキサ クロルデン オキシクロルデン trans-ノナクロル DDT DDE DDD