

平成 11 年度

下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査

報告書

平成 12 年 4 月

建設省都市局下水道部

はじめに

内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）問題について、科学的にも未解明な点が多いと認識されているが、人の健康や生態系への影響を未然に防止する観点から、国内外の関係省庁や研究機関等が、各種調査に着手してきている。

平成 10 年 5 月には、環境庁より「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」が出され、内分泌攪乱作用が疑われている 67 物質が提示されると共に、内分泌攪乱化学物質を取り巻く様々な課題が提起された。

これを受け、建設省では平成 10 年度から水環境における実態把握の観点から、河川および下水道部局が連携し、「流域水環境研究会」を設置して、全国 109 水系について、多摩川・淀川水系の下水処理場からの放流水も含めて実態調査を実施し、平成 11 年 3 月に「平成 10 年度 水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果」を報告した。

また、建設省は、健全な水環境を維持・向上するうえで必要不可欠な社会基盤施設である下水道に関する調査を実施するため、平成 10 年度に「下水道における環境ホルモン対策検討委員会（委員長：松尾 友矩・東京大学教授）」を（財）下水道新技術推進機構に設置した。平成 10 年度は、27 処理場において実態調査を実施し、平成 11 年 6 月に「下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査 中間報告」としてとりまとめた。

本調査は、下水に適した分析手法の開発・検討および下水処理場の流入下水・放流水および処理工程における実態調査を、地方公共団体と共同で実施したものである。実態調査は、2 年間で、計 42 処理場において、内分泌攪乱作用が疑われる 25 化学物質および人畜由来ホルモン等を対象に 6 回の調査を行った。

今般、平成 10 年度および平成 11 年度の調査結果をとりまとめるとともに、分析手法の開発・検討に関しては、「下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル（案）（平成 12 年 4 月）」を、平成 10 年度の改訂版として整理した。

内分泌攪乱化学物質については、未だ科学的知見が不十分であり、生物に与える影響等、評価を行うことが困難な状況にあるが、その結果、下水道における概ねの濃度レベルや下水処理場における低減効果が確認された。また、水処理工程においては、物質により差はあるが、最初沈殿池工程および生物反応槽から最終沈殿池の工程の両方で低減していることが確認され、砂ろ過、オゾン、活性炭、RO 膜等に

よる高度処理を付加することにより、さらに低減していることが認められた。汚泥処理工程においては、焼却により殆どの試料が検出下限値未満まで低減していることが明らかとなった。

分析手法の検討については、平成 10 年度においては建設省と東京都、川崎市、横浜市、名古屋市、京都市、大阪市、神戸市、(財)下水道新技術推進機構、平成 11 年度にはさらに、埼玉県、滋賀県、大阪府、札幌市、仙台市、福岡市が加わり、共同研究により実施した。また、実態調査は東京都、埼玉県、滋賀県、京都府、大阪府、札幌市、仙台市、川崎市、横浜市、名古屋市、京都市、大阪市、神戸市、福岡市において実施した。

この様な下水処理場における内分泌攪乱化学物質の実態調査や分析手法の検討は、世界的に初めての試みであり、検討結果は貴重な資料である。本成果が、各界の関係各位において、研究の一助となることを期待し、報告するものである。

下水道における環境ホルモン対策検討委員会

委員長	松尾 友矩	東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 教授
委員	井口 泰泉	岡崎国立共同研究機構基礎生物学研究所 教授
委員	藤田 正憲	大阪大学 工学研究科環境工学専攻 教授
委員	眞柄 泰基	北海道大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻 教授
委員	松井 三郎	京都大学工学部附属 環境質制御研究センター 教授
委員	栗原 秀人	建設省都市局下水道部下水道企画課下水道事業調整官
委員	堀江 信之	建設省都市局下水道部流域下水道課流域下水道計画調整官
委員	佐藤 和明	建設省土木研究所下水道部長
委員	酒井 憲司	建設省土木研究所下水道部新下水処理研究官
委員	田中 宏明	建設省土木研究所下水道部水質研究室長
委員	中村 栄一	日本下水道事業団技術開発部長
委員	前田 正博	東京都下水道局計画部技術開発担当部長
委員	赤井 仁孝	大阪市下水道局建設部長
事務局	財団法人 下水道新技術推進機構	

(平成12年3月現在)

下水道における環境ホルモン対策検討幹事会

幹事長	田中 宏明	建設省土木研究所下水道部水質研究室長
幹事	加藤 裕之	建設省都市局下水道部流域下水道課課長補佐
幹事	松田 尚之	建設省都市局下水道部下水道企画課下水道管理指導室 資源利用係長
幹事	神宮 誠	建設省都市局下水道部流域下水道課係長
幹事	鈴木 穰	建設省土木研究所下水道部三次処理研究室長
幹事	森田 弘昭	建設省土木研究所下水道部汚泥研究室長
幹事	中沢 均	日本下水道事業団技術開発部総括主任研究員
幹事	山中 信義	東京都 下水道局計画部技術開発課長
幹事	中里 卓治	東京都 下水道局流域下水道本部技術部施設管理課長
幹事	原田 昭司	埼玉県 住宅都市部下水道課主幹
幹事	榊原 隆	滋賀県 琵琶湖環境部下水道計画課長
幹事	高島英二郎	京都府 土木建築部下水道課長
幹事	大屋 弘一	大阪府 土木部下水道課主幹
幹事	尾崎 恒一	札幌市 下水道局施設部水質管理課長
幹事	渡辺 正彦	仙台市 下水道局施設部水質管理センター所長
幹事	小田川國男	川崎市 建設局下水道建設部技術開発雨水貯留担当主幹
幹事	岡本 文夫	横浜市 下水道局管理部水質管理課長
幹事	才木 孝	名古屋市 下水道局施設管理部水質管理課長
幹事	土居 通治	京都市 下水道局管路部計画課計画第二係長
幹事	古川 清	大阪市 下水道局管理部水質管理課長
幹事	能勢 元昭	神戸市 建設局下水道河川部計画課水質計画担当課長
幹事	弘田 正夫	福岡市 下水道局管理部水質管理課課長建設省下水道部
事務局	財団法人	下水道新技術推進機構

(平成12年3月現在)

〔目次〕

はじめに

1. 調査の目的

1-1.下水道における内分泌攪乱化学物質を取り巻く課題	1
1-2.目的	2

2. 調査概要

2-1.調査スケジュール	3
2-2.調査の概要	3
(1)調査対象処理場	3
(2)調査対象物質	4
(3)調査項目	6

3. 調査方法

3-1.分析手法の開発・検討	7
3-1.実態調査方法	7
(1)試料採取方法	7
(2)分析方法	7
3-3.精度管理	8
(1)精度管理方法	9
(2)精度管理結果	10
3-4.測定値の表記	10
3-5.実施機関	11

4. 調査結果

4-1.流入下水および処理水の濃度	12
(1)流入下水の濃度.....	12
(2)処理水の濃度.....	14
4-2.下水処理場における低減効果	15
4-3.下水処理場における各物質の挙動.....	17
(1)水処理工程における挙動	17
(2)汚泥処理工程における挙動.....	21
4-4.高度処理による低減効果.....	24

5. まとめおよび今後の課題 31 |

5-1.調査結果のまとめ	31
5-2.今後の検討課題	33

1 . 調査の目的

1-1. 下水道における内分泌攪乱化学物質を取り巻く課題

下水道の役割として、従来の生活環境の改善、浸水の防除、水質汚濁の防止に加え、流域全体をとらえた水環境の保全がこれまで以上に重要となりつつある。具体的な問題として、下水道においては、栄養塩類や都市のノンポイント汚濁源が水環境へ与える影響を軽減するとともに、クリプトスポリジウムや O-157 等の病原性微生物や、有機塩素化合物等の微量有害物質への削減等にも、一層貢献するという新たな役割の展開が求められてきている。

内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）問題については、科学的に未解明な点が多いとされているが、人の健康や生態系への影響を未然に防止する観点から、関係省庁や研究機関が各種調査に着手している。

平成 10 年 5 月には、環境庁より「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」が出され、内分泌攪乱作用が疑われている 67 物質が提示されるとともに、これを取り巻く様々な課題が提起された。

内分泌攪乱化学物質は様々な経路で環境中に排出されていると考えられるが、下水処理場へどのような物質がどの程度流入し、処理水として放流されているのか、また、処理過程においてどのような挙動を示すのか等、その実態については不明な点が多い状況であった。

一方、環境中あるいは下水処理場からの内分泌攪乱化学物質が、生物等にどのような影響を与えるのかについては、現段階では明らかにし得る知見が充分ではない。このため、今後の関係省庁および研究機関や諸外国の調査研究が、積極的に進められることが望まれている。

そこで、下水道における内分泌攪乱化学物質についての状況を把握することにより、これらの研究の基礎資料として活用されることが期待される。また、環境中においてどの程度の濃度あるいは暴露で生物に影響を与えるかについての研究が進められることにより、下水道における内分泌攪乱化学物質の低減対策等を立案することが求められる可能性がある。これらに対処するため、下水の流入状況や処理工程等における挙動を調査することが必要であった。

1-2. 目的

下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査（以下、「本調査」という。）は、内分泌攪乱化学物質の下水処理場内における挙動を把握し、今後の対策検討に資することを目的とし、平成 10 年度より実施した。

本調査における全体の目的は、以下のとおりである。

【全体】

- 1) 下水の特性を考慮した分析手法の開発・検討
- 2) 下水処理場における流入実態および放流実態の把握
- 3) 下水処理場内の処理工程（流入～放流）における挙動把握
- 4) 今後の対策手法の検討

【平成10年度】

平成 10 年度に実施した 27 処理場の実態調査結果から、下水道に流入する物質の絞り込みと下水処理による低減効果および処理工程における実態を概ね把握した。

下水の分析手法の開発・検討

下水処理場における流入実態および放流実態の把握

下水処理場における水処理工程等の実態把握

【平成11年度】

平成 11 年度は平成 10 年度調査の結果を受けて、内分泌攪乱化学物質に関して課題である以下の事項について、38 処理場の実態調査をさらに進めた。

下水の分析手法の開発・検討

下水処理場における流入実態および放流実態の把握

水処理工程，污泥処理工程における実態把握

高度処理工程における実態把握

2. 調査概要

2-1. 調査スケジュール

本調査は、図 2-1 に示すスケジュールで実施した。平成 10 年度は、分析手法に関する開発・検討を行うとともに、27 処理場において、実態調査を実施した。平成 11 年度調査は、分析手法に関する検討を更に進めるとともに、38 処理場において実態調査を実施し、とりまとめを行った。

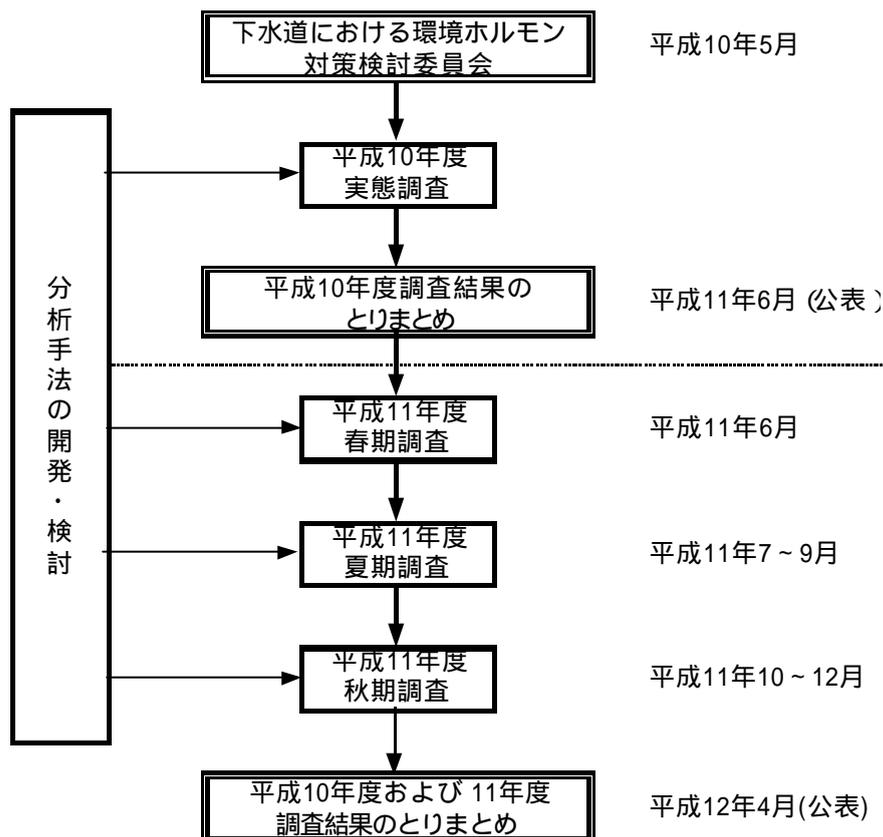


図 2-1 下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査スケジュール

2-2. 調査の概要

(1) 調査対象処理場

平成 10 年度および平成 11 年度の各年度における対象処理場数は表 2-1 のとおりである。2 年間で、計 42 処理場において実態調査を実施した。

なお、本調査と併行して、建設省に設置された「流域水環境研究会」においては、平成 10 年度より、全国 109 水系で内分泌攪乱化学物質に関する実態調査（以下、「河川調査」という。）を実施している。本調査の一部は、河川調査と連携したものであり、多摩川水系、淀川水系に関連した下水処理場の流入下水、放流水についての実態調査を実施したものである。

表 2-1 調査対象処理場数

実験期	平成 10 年度	平成 11 年度
春期調査		3 処理場
夏期調査	10 処理場	35 処理場
秋期調査	20 処理場	31 処理場
冬期調査	19 処理場	
全 体	27 処理場	38 処理場
2 年間全体	42 処理場	

(2) 調査対象物質

各年度の調査において、調査対象とした物質を表 2-2 に示す。

平成 10 年度調査の対象は、夏期は河川調査との連携調査であり整合を図って同一とした。秋期調査においては、SPEED'98 に提示されている内分泌攪乱作用の疑いのある物質のうち、生活排水または工場排水に含まれると考えられる物質の中から、年間生産量と環境中での検出状況を勘案し 25 化学物質を設定した。また、関連物質として、ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールエトキシレートおよび人畜由来ホルモンの 17 -エストラジオールについても調査対象物質とした。更に、冬期調査では、秋期調査の結果、定量下限値以上の濃度で確認された割合の高い物質を中心に、調査対象物質を決定した。

平成 11 年度調査では、平成 10 年度調査結果より、流入下水において定量下限値以上の濃度で確認されたものを考慮して、内分泌攪乱作用の疑いのある 11 化学物質および関連物質を調査対象物質とし、表 2-3 に示すように A(A₁, A₂, A₃), B, C に分類した。原則として初めて調査を行う処理場については、流入下水、処理水の調査対象物質を 13 物質とし、それ以外の場合については、調査内容等を勘案し、測定する項目を設定した。

A : 平成 10 年度調査において流入下水、処理水ともに定量下限値以上の濃度で確認された割合の高かった物質。

A₁ : 定量下限値以上の濃度の割合が高かった物質。主として時間変動調査箇所に適用。

A₂ : A₁ にノニルフェノールエトキシレートを追加。主として汚泥処理工程のうち消化槽が調査箇所に含まれる場合に適用。

A₃ : A₂ にベンゾフェノールを追加。主に水処理工程全般にわたって適用。

B : 河川調査における調査対象物質。河川調査との連携において適用。

C : 平成 10 年度調査において流入下水等に定量下限値以上の濃度で確認された物質。初めて調査を行う処理場において適用。

また本調査では、水質一般項目として水試料においては COD, TOC, SS を、

汚泥試料においてはTS, VTSを分析することとした。

表 2-2 下水処理場調査の主要調査対象物質一覧

主な用途	物質名	平成 10 年度調査			平成 11 年度調査
		夏期調査	秋期調査	冬期調査	
内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質					
界面活性剤原料 油溶性フェノール樹脂 の原料	4-t-ブチルフェノール				
	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				
	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				
ポリカーボネート樹脂 エポキシ樹脂の原料	ビスフェノールA				
染料中間体	2,4-ジクロロフェノール				
プラスチックの可塑剤	フタル酸ジエチル(DEP)				
	フタル酸ジプロピル(DppP)				
	フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)				
	フタル酸ジペンチル(DPP)				
	フタル酸ジヘキシル(DHP)				
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)				
	フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)				
	フタル酸ブチルベンジル(BBP)				
非意図的生成物(コールター 処理や自動車排ガス等)	ベンゾ(a)ピレン				
プラスチック可塑剤	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル				
染料等の原料	4-ニトロトルエン				
医薬品合成原料	ベンゾフェノン				
プラスチック原料, 樹脂原料	スレン スレンノマ ¹⁾				
	スレンの3量体 ²⁾				
合成中間体, 液晶製造用	n-ブチルベンゼン				
防炎剤, プラスチック 被覆剤	ポリ臭化ビフェニル類(PBBs) ³⁾				
有機塩素化合物 製造時生成	オクテノスレン				
関連物質(ノニルフェノールの原因物質および人畜由来ホルモン)					
ノニルフェノールの原因物質	ノニルフェノールエチレート ⁴⁾				
人畜由来ホルモン	17-β-エストラジオール				

注) 調査対象処理場により, 対象項目が異なる場合があるが, 表中では代表的なパターンを示した。

- 平成 10 年度夏期調査時点で分析に必要なスレンの 2 及び 3 量体の標準物質が入手できなかったため, 内分泌攪乱化学物質ではないが, 関連物質としてスレンノマの測定を行った。
- スレンの 2 及び 3 量体については, 平成 10 年秋期は, 2 量体の 1,3-ジフェニルプロパン, 2,4-ジフェニル-1-ブテン, cis-1,2-ジフェニルシクロブタン, trans-1,2-ジフェニルシクロブタン, 3 量体の 2,4,6-トリフェニル-1-アセチンを測定した。平成 10 年冬期および平成 11 年度は, 3 量体の 2,4,6-トリフェニル-1-アセチン, 1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリンを測定した。
- ポリ臭化ビフェニル類については, 209 の異性体があるが, 標準物質の入手が可能であった 19 形態を測定した。
- ノニルフェノールエチレートについては, 「ポリオキシノニルフェニルエチル」あるいは「ポリオキシノニルフェニルエチル」などともいう。側鎖であるエチルオキシド(EO)の付加数(n)が, (n=1~4)および(n=5)の 2 区分について測定した。

表 2-3 調査対象物質（平成 11 年度）一覧

調査対象物質名	A			B	C
	A ₁	A ₂	A ₃		
1 4-t-オクチルフェノール					
2 ノニルフェノール					
3 ビスフェノールA					
4 2,4 ジクロロフェノール					
5 フタル酸ジエチル (DEP)					
6 フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)					
7 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)					
8 フタル酸ブチルベンジル (BBP)					
9 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル					
10 ベンゾフェノン					
11 スレンの3量体					
12 ノニルフェノールイソキレート (n=1~4) (n=5)					
13 17-イストラジオール					
項目数	5	6	7	9	13

スレンの3量体である2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン, 1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリンについて測定

(3) 調査項目

下水処理場における流入実態および放流実態の把握

- ・平成 10 年度は 27 処理場, 平成 11 年度は 38 処理場 (計 42 処理場) の流入下水および処理水の調査対象物質の濃度実態を調査した。
- ・採取方法は, 平成 10 年度はスポット採水とし, 平成 11 年度は基本的にコンポジット採水 (一部はスポット採水) を行い, 流入下水, 処理水とも極力平均的な濃度の把握を行うものとした。

水処理工程, 汚泥処理工程における実態把握

- ・水処理工程, 汚泥処理工程における調査対象物質の挙動調査を実施した。

高度処理工程における実態把握

- ・生物処理工程の後段に付加する物理化学処理である高度処理について, 調査対象物質の挙動を実態調査により把握し, 高度処理の効果について検討を行った。
- ・対象処理方式は, 急速砂ろ過法, オゾン酸化法, 活性炭吸着法, 逆浸透膜法 (以下, それぞれ「砂ろ過, オゾン, 活性炭, RO 膜」という。) とした。

3 . 調査方法

3-1. 分析手法の開発・検討

下水試料は、環境水に比べ、夾雑物や有機物等の濃度が高く、測定に際して大きな妨害となることが懸念されたため、下水道における調査に適用できる分析手法についての開発・検討を行った。

本検討は、夾雑物等を多く含む試料中の微量（10億分の1あるいはそれ以下のレベル）濃度を測定するため、必要な分析精度を得るには試料中の目的物質を抽出・濃縮・クリーンアップする前処理方法の選定が特に重要であった。分析手法の評価については、実試料における添加回収率が設定した目標を満足することを確認するとともに、下水試料の特性や妨害物質の影響を考慮した検出下限値・定量下限値を設定し、実試料およびブランク操作の繰り返し測定から、検出下限値・定量下限値の評価を行った。

また、調査の対象となる物質の試料中の濃度は極めて低く、分析操作の難易度も高いことから、測定値の信頼性を高めるため、分析時に行うべき精度管理方法についても整理を行った。

平成10年度成果として、下水道の水試料について、調査および分析方法（精度管理方法を含む）のとりまとめを行い、「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル（平成11年8月）」を策定した。平成11年度においても引き続き検討を行い、汚泥試料についての分析を含めた改訂版として、「下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(案)(平成12年4月)(以下「マニュアル」という。）」としてとりまとめた。

3-2. 実態調査方法

(1) 試料採取方法

調査対象物質は、可塑剤、界面活性剤など、環境中で一般に確認される物質であるため、試料の採取にあたっては、周辺環境からのコンタミネーションを受けないように細心の注意を払った。

試料採取に用いる試料ビン、器具等については、合成樹脂のビン、バケツ、ロート等を用いず、全てガラス製、ステンレス製のものを用いるものとし、試料ビン等は十分洗浄するとともに、試料採取現場においても全て十分な共洗いを施した後に使用した。

試料採取は、対象とする処理場毎に水処理系、汚泥処理系の各工程水を対象に、原則として3時間毎24時間のコンポジットあるいは昼間の2時間毎のコンポジットを基本とした。

調査対象物質に関する試料の採取方法および採取量は、マニュアルに示したとおりである。

(2) 分析方法

採取試料の分析については、マニュアルに示す方法に従った。なお、汚泥試料については、汚泥処理工程毎に含水率が大きく変化していることを考慮して、含水率の影響を受けない、乾燥重量当たりの固形物中の濃度として表記している。

分析における検出下限値、定量下限値は、マニュアルによるものとし、表 3-1 のとおり設定した。

表 3-1 各物質の定量下限値と検出下限値

物質名	水試料 (μg/L)		汚泥試料 (mg/kg-dry)	
	検出下限値	定量下限値	検出下限値	定量下限値
4-t-フルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
4-n-フルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
4-n-キシルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
4-ハフルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
4-n-オクシルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
4-t-オクシルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
ノルフェノール	0.1	0.3	0.15	0.5
ビスフェノール A	0.01	0.03	0.15	0.5
2,4-ジクロロフェノール	0.02	0.06	0.15	0.5
フタル酸ジエチル(DEP)	0.2	0.6	0.3	1
フタル酸ジプロピル(DppP)	0.2	0.6	0.3	1
フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)	0.2	0.6	0.3	1
フタル酸ジ-n-ペンチル(DPP)	0.2	0.6	0.3	1
フタル酸ジ-n-ヘキシル(DHP)	0.2	0.6	0.3	1
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)	0.2	0.6	1.5	5
フタル酸ジシクロヘキシル(DCHP)	0.2	0.6	0.3	1
フタル酸ブチルベンジル(BBP)	0.2	0.6	0.3	1
ベンゾ(a)ピレン	0.01	0.03	-	-
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.03	0.3	1
4-ニトロトルエン	0.01	0.03	-	-
ベンゾフェノン	0.01	0.03	0.15	0.5
スレン2および3量体	0.01	0.03	0.15	0.5
n-ブチルベンゼン	0.1	0.3	-	-
ホリ臭化ビフェニル類(PBBs)	0.01	0.03	-	-
オクタクロスレン	0.01	0.03	-	-
ノルフェノールイソキレート (n=1~4)	0.2	0.6	0.9	3
(n=5)	0.2	0.6	0.3	1
17-エストラール	0.0002	0.0006	0.015	0.05

試料区分：水試料：流入下水，初沈流入水，初沈流出水，終沈流出水，放流水，返流水，高度処理水など

汚泥試料：初沈汚泥，余剰汚泥，濃縮汚泥，消化汚泥，脱水汚泥，焼却灰など

“-”は、マニュアル規定対象外

3-3. 精度管理

実態調査の実施にあたっては、測定値の信頼性を高めるため、マニュアルに従って精度管理に特段の注意を払うものとした。

(1) 精度管理方法

精度管理は、分析機関が調査を実施する前に分析精度が確保できることを事前に確認する事前精度管理と、調査を実施して分析操作を実施している時点で分析精度が確保されていることを確認する調査時精度管理を実施した。

それぞれの概要を以下に述べる。

【事前精度管理】

事前精度管理は、調査に従事する分析機関において、所定の分析条件(技術、装置、コンタミネーション防止対策等)を保有していることを確認することを目的として、次の項目を実施した。

操作ブランク試験

測定時の汚染の程度を確認し、調査に支障のない測定環境を保有していることを確認するために実施する。

精度管理目標値確認試験

分析精度は使用する測定機器や測定条件により異なるため、機器および分析条件が満足していることを確認するために実施する。設定した精度管理目標値を確保できることを確認する。

【調査時精度管理】

調査時精度管理は、実際の調査時において、所定の分析条件を確保していたこと、および実際の測定において実施する精度管理項目で所定の目標を満足していたことを確認することを目的として、次の項目を実施した。

操作ブランク試験

事前精度管理と同様とする。

精度管理値確認試験

事前精度管理と同様とする。

トラベルブランク試験

試料採取準備から試料分析までの汚染をチェックするために実施する。試料採取操作以外は試料と同様に扱い運搬したトラベルブランク試料を分析する。

クロスチェック

試験機関による測定誤差をチェックするために実施する。同一試料を複数の試験機関(本調査では3機関)が分析して、各試験機関での測定値の違いが、ある一定の範囲内であることを確認する。

二重測定

調査を実施する機関において、試料採取から分析に至る総合的な信頼性をチェックするために実施する。同一試料について、前処理から全ての操作を2回繰り返し、その差が所定の範囲内にあることを確認する。

(2) 精度管理結果

実態調査では、これらの精度管理において、各々の目標を満足することを確認した。精度管理の概要を表3-2に示す。

表3-2 精度管理の概要

項目		概 要
事前・調査時 精度管理	操作ブランク試験	測定環境および試薬等からの汚染の度合いを、操作ブランクの測定により確認した。できるだけ汚染の少ない測定条件を確保し、操作ブランク値が目標値以下であった。
	精度管理目標値確認試験	精製水の繰り返し試験等により、測定のバラツキが必要な精度となる測定条件を確保した。全ての物質で、精度管理目標値を満足することができた。
調査時 精度管理	トラベルブランク試験	環境からの汚染の可能性の高いフタル酸ジ-2-エチルキシルについて、処理場内の処理水採水地点で実施し、運搬時の汚染のないことを確認した。トラベルブランク値は、全て検出下限値未満であり、運搬中の汚染は認められなかった。
	クロスチェック	検出濃度の高いと予測されるニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルキシル、ビスフェノールA、17-エトキシオールの4物質について実施した。定量下限値以上の試料について、変動が30%以下であることを確認した。
	二重測定	全ての測定物質について分析試料数の10%程度について実施した。定量下限値以上の試料について、変動が30%以下であることを確認した。
	その他	装置の安定性は、所定の範囲内であることを確認した。 また、分析業務は採水後可及的速やかに実施し、測定結果は遅滞なく分析機関より報告を行わせるものとした。 なお、異常値である可能性があるかと判断された場合には、速やかに再測定を実施し、当初の測定値との変動率が所定の範囲内であることを確認し、分析上での問題ではないことを確認した。

：ブランク水を満水にしたピンを準備し、調査地点で一端開栓を行った後閉栓し、試料水と同様に運搬した後に、前処理から測定までの操作を行い、準備から分析までの環境からの汚染の程度を把握する。ブランク水は市販のフタル酸エステル測定用精製水を使用した。

3-4. 測定値の表記

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

n.d. : 検出下限値未満

tr : 検出下限値以上かつ定量下限値未満

定量下限値を下回る低濃度の試料を対象とした場合，定量下限値以上の試料に比べ，二重測定等の精度管理結果からも，測定値の変動が大きく，その数値はある程度の幅を持つと考えられる。

また，下水試料の特性（夾雑物等が多いこと）より，環境水に比べ低濃度の測定が困難であることから 検出下限値以上かつ定量下限値未満の測定値については，tr（trace）の表記を行う。なお，参考値として測定値を括弧書きで併記するが，変動が大きいため数値の信頼性が低いことに留意する必要がある。

3-5. 実施機関

実態調査の計画策定，調査の実施および調査結果のとりまとめについては，東京都，埼玉県，滋賀県，京都府，大阪府，札幌市，仙台市，川崎市，横浜市，名古屋市，京都市，大阪市，神戸市，福岡市の協力を得て，財団法人下水道新技術推進機構が実施した。

4. 調査結果

4-1. 流入下水および処理水の濃度

平成 10 年度および平成 11 年度の下水処理場における流入下水および処理水の調査対象物質の濃度を整理した。

(1) 流入下水の濃度

下水道における流入下水の濃度について、平成 10 年度および平成 11 年度の調査結果の概要を表 4-1 に示す。

平成 10 年度調査においては、内分泌攪乱作用の疑いのある 25 化学物質のうち、定量下限値以上の濃度が少なくとも 1 検体以上で確認されたものは 15 物質である。これらの内、3 割以上の検体において定量下限値以上の濃度が確認された物質は、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、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-n-ブチル、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、ベンゾフェノンの 8 物質であった。関連物質として測定したノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールエトキシレート、人畜由来ホルモンの 17 β -エストラジオールは全ての試料で定量下限値以上の濃度が確認された。

平成 11 年度調査においては、平成 10 年度で定量下限値以上の濃度の検体数が 5 割以上の物質を選定し、同時分析が可能な物質などを考慮して、表 4-1 に示した内分泌攪乱作用の疑いのある 11 化学物質を調査対象とした。11 化学物質の全てにおいて、定量下限値以上の濃度が少なくとも 1 検体で確認された。これらの内、3 割以上の検体において定量下限値以上の濃度が確認された物質は、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、2,4-ジクロロフェノール、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジエチル、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、ベンゾフェノンの 9 物質であった。関連物質であるノニルフェノールエトキシレート、17 β -エストラジオールは殆どの試料で定量下限値以上の濃度が確認された。

一方、本調査において調査を実施した下水処理場は、流入下水に家庭からの排水だけでなく、工場排水や事務所、病院、小規模商店等の様々な排水が少なからず混入している。そこで、補足調査として、家庭から排出される物質の濃度を把握するため、家庭系排水のみを処理する団地汚水処理場において、流入下水の 24 時間調査を実施した。測定結果を表 4-2 に示す。データ数は少ないが家庭系排水と下水処理場流入下水の濃度をそれぞれの中央値と比較すると、17 β -エストラジオールは家庭系排水の方がやや高い濃度であり、また、アジピン酸ジ-2-エチルヘ

キシルは同程度の濃度であったが、ノニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ノニルフェノールエトキシレート(n=1~4)および(n 5)は、家庭系排水の方が低い濃度であった。

表 4-1 下水処理場における流入下水の測定結果(平成 10 年度および平成 11 年度)

単位: µg/L

調査対象物質名	平成10年度		平成11年度		平成10年度			平成11年度			備考
	検出 下限値	定量 下限値	検出 下限値	定量 下限値	範囲	中央値	定量下限 値以上	範囲	中央値	定量下限 値以上	
4-t-ブチルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.~0.4	n.d.	1/8	-	-	-	
4-t-ペンチルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
4-t-ヘキシルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
4-n-ブチルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
4-n-オクチルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.~0.4	n.d.	1/35	-	-	-	
4-t-オクチルフェノール	0.1	0.3	0.1	0.3	n.d.~4.6	tr(0.2)	17/35	n.d.~7.4	tr(0.2)	15/41	
ノニルフェノール	0.1	0.3	0.1	0.3	1.3~75	6.7	34/34	1.4~44	4.7	69/69	
ビスフェノールA	0.03	0.1	0.01	0.03	tr(0.04)~9.6	0.77	32/35	0.09~5.3	0.53	69/69	
2,4-ジクロロフェノール	0.04	0.12	0.02	0.06	n.d.~0.90	tr(0.07)	6/26	tr(0.02)~0.44	0.07	15/25	
フタル酸ジエチル (DEP)	0.2	0.6	0.2	0.6	1.2~8.9	5.9	26/26	0.9~5.8	2.6	25/25	
フタル酸ジプロピル (DppP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.~11	2.1	32/35	0.9~14	3.6	41/41	
フタル酸ジペンチル (DPP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
フタル酸ジヘキシル (DHP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	0.2	0.6	0.2	0.6	5.6~48	17	35/35	1.4~68	13	68/68	
フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)	0.2	0.6	-	-	n.d.~tr(0.3)	n.d.	0/8	-	-	-	
フタル酸ブチルベンジル (BBP)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.~1.9	tr(0.2)	5/35	n.d.~1.0	n.d.	7/41	
ベンゾ (a)ピレン	0.01	0.03	0.01	0.03	n.d.~0.14	tr(0.01)	7/26	-	-	-	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.02	0.05	0.01	0.03	n.d.~6.9	0.43	30/35	n.d.~0.42	0.07	63/69	
4-ニトロトルエン	0.01	0.03	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
ベンゾフェノン	0.02	0.07	0.01	0.03	tr(0.03)~0.98	0.19	23/26	0.07~0.88	0.15	55/55	
スチレンの2及び3量体	0.01	0.03	0.01	0.03	n.d.~0.10	tr(0.01)	3/34	n.d.~0.03	n.d.	1/24	5形態測定
n-ブチルベンゼン	0.1	0.3	-	-	n.d.~2.9	n.d.	5/26	-	-	-	
ポリ臭化ビフェニル類 (PBBs)	0.03	0.09	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	19形態測定
オクタクロスチレン	0.03	0.09	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	
ノニルフェノールエトキシレート (n=1~4)	0.1	0.3	0.2	0.6	6.1~92	25	26/26	4.3~270	29	67/67	
(n 5)	0.2	0.6	0.2	0.6	9.5~810	150	25/25	tr(0.2)~500	81	66/67	
17-イストラジオール	0.0002	0.0006	0.0002	0.0006	0.020~0.094	0.041	35/35	0.0091~0.084	0.040	69/69	

内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質および関連物質(ノニルフェノールエトキシレート, 17-イストラジオール)について表記

定量下限値以上 = 定量下限値以上の検体数 / 調査検体数

n.d.: 検出下限値未満、tr: 検出下限値以上かつ定量下限値未満

-: 調査を行っていない項目

スチレンの2及び3量体は、3量体の2,4,6-トリフェニル-1-エチンのみ検出されている

平成10年度と11年度で定量下限値が異なる物質は、平成11年度における分析手法の検討により変更となったもの

表 4-2 家庭系排水(団地汚水処理場流入下水)の濃度範囲

単位: µg/L

調査対象物質名	家庭系排水 (団地汚水処理場 2ヶ所)		下水処理場流入下水 (平成11年度結果,表4-1より)	
	範囲	中央値	範囲	中央値
ノニルフェノール	0.7~1.5	1.1	1.4~44	4.7
ビスフェノールA	0.31~0.44	0.38	0.09~5.3	0.53
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	11~12	11	1.4~68	13
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.07~0.09	0.08	n.d.~0.42	0.07
ノニルフェノールエトキシレート (n=1~4)	6.8~9.3	8.1	4.3~270	29
(n 5)	15~41	28	tr(0.2)~500	81
17-イストラジオール	0.042~0.061	0.052	0.0091~0.084	0.040

家庭系排水(2箇所)は、それぞれ24時間調査び加重平均値

(2) 処理水の濃度

下水道における処理水の濃度について、平成10年度および平成11年度の調査結果の概要を表4-3に示す。

平成10年度調査においては、内分泌攪乱作用の疑いのある25化学物質のうち、定量下限値以上の濃度が少なくとも1検体以上で確認されたものは6物質である。これらの内、3割以上の検体において定量下限値以上の濃度が確認された物質は、ノニルフェノール、ビスフェノールA、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、ベンゾフェノンの5物質であった。関連物質として調査したノニルフェノールエトキシレート、17-エストラジオールは、5割以上の検体が定量下限値以上の濃度で確認された。

平成11年度調査においては、調査対象とした11化学物質のうち、定量下限値以上の濃度が少なくとも1検体以上で確認されたものは8物質であった。これらの内、3割以上の検体において定量下限値以上の濃度が確認された物質は、ノニルフェノール、ビスフェノールA、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、ベンゾフェノンの5物質であった。関連物質であるノニルフェノールエトキシレートは半数程度、17-エストラジオールは殆どの試料で、定量下限値以上の濃度が確認された。

表4-3 下水処理場における処理水の測定結果（平成10年度および平成11年度）

単位：μg/L

調査対象物質名	平成10年度		平成11年度		平成10年度			平成11年度			備考
	検出 下限値	定量 下限値	検出 下限値	定量 下限値	範囲	中央値	定量下限 値以上	範囲	中央値	定量下限 値以上	
4-t-ブチルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
4-t-ヘキシルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
4-t-ヘキシルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
4-ヘキシルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
4-n-オクチルフェノール	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/48	-	-	-	
4-t-オクチルフェノール	0.1	0.3	0.1	0.3	n.d.~tr(0.2)	n.d.	0/48	n.d.~0.5	n.d.	1/44	
ノニルフェノール	0.1	0.3	0.1	0.3	tr(0.1)~1.0	0.4	36/48	n.d.~0.6	tr(0.1)	18/74	
ビスフェノールA	0.01	0.03	0.01	0.03	n.d.~0.51	0.04	30/47	n.d.~0.52	tr(0.02)	31/74	
2,4-ジクロロフェノール	0.02	0.05	0.02	0.06	n.d.~0.10	n.d.	5/28	n.d.~0.14	tr(0.01)	1/28	
フタル酸ジエチル (DEP)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.	n.d.	0/28	n.d.~tr(0.3)	n.d.	0/29	
フタル酸ジプロピル (Dp rP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.~tr(0.5)	n.d.	0/48	n.d.~0.7	n.d.	1/44	
フタル酸ジペンチル (DPP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
フタル酸ジヘキシル (DHP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.~6.2	0.8	27/48	n.d.~2.2	tr(0.3)	19/74	
フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)	0.2	0.6	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
フタル酸ブチルヘキシル (BBP)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.	n.d.	0/48	n.d.	n.d.	0/44	
ベンゾ (a) ピレン	0.01	0.03	0.01	0.03	n.d.~tr(0.01)	n.d.	0/28	-	-	-	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.03	0.01	0.03	n.d.~0.15	tr(0.01)	18/48	n.d.~0.20	n.d.	8/74	
4-ニトロトルエン	0.01	0.03	-	-	n.d.~tr(0.01)	n.d.	0/10	-	-	-	
ベンゾフェノン	0.01	0.04	0.01	0.03	tr(0.01)~1.0	0.06	22/28	n.d.~0.37	0.05	41/57	
スチレンの2及び3量体	0.01	0.03	0.01	0.03	n.d.	n.d.	0/36	n.d.	n.d.	0/28	5形態測定
n-ブチルベンゼン	0.1	0.3	-	-	n.d.	n.d.	0/28	-	-	-	
ホル臭化ビフェニル類 (PBBs)	0.03	0.09	-	-	n.d.	n.d.	0/8	-	-	-	19形態測定
オクタクロスチレン	0.03	0.09	-	-	n.d.	n.d.	0/10	-	-	-	
ノニルフェノールエトキシレート (n=1~4)	0.1	0.3	0.2	0.6	tr(0.1)~18	1.3	22/28	n.d.~12	0.7	39/69	
(n=5)	0.2	0.6	0.2	0.6	n.d.~24	1.6	22/28	n.d.~11	tr(0.3)	25/69	
17-エストラジオール	0.0002	0.0006	0.0002	0.0006	n.d.~0.055	0.014	43/47	n.d.~0.066	0.00875	68/74	

内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質および関連物質(ノニルフェノールエトキシレート、17-エストラジオール)について表記

定量下限値以上 = 定量下限値以上の検体数 / 調査検体数

n.d. : 検出下限値未満、tr : 検出下限値以上かつ定量下限値未満

- : 調査を行っていない項目

平成10年度と11年度で定量下限値が異なる物質は、平成11年度における分析手法の検討により変更となったもの

4-2. 下水処理場における低減効果

流入下水で定量下限値以上の濃度が確認された物質について、下水処理場において流入下中の濃度がどの程度減少しているかを整理したものが、表 4-4 である。調査対象物質のうち、流入下水における定量下限値以上の濃度で確認された割合が 50%以上、すなわち中央値が定量下限値以上の物質について、平成 10 年度および平成 11 年度の中央値による流入下水と処理水の濃度（表 4-1 および表 4-3）を図示したものが図 4-1 である。

ベンゾフェノンおよび 17-エストラジオールは中央値における減少率が 70%程度であったが、他の物質における減少率は 90%あるいはそれ以上の値を示していた。これらのことから、下水処理場は流入下水中の調査対象物質に対して概ね大きな低減効果を有していることが、平成 10 年度に続き確認された。

表 4-4 下水処理場における流入下水に対する減少率の範囲と中央値

調査対象物質名	平成10年度		平成11年度		備考
	範囲	中央値	範囲	中央値	
4-t-オクチルフェノール	>67% ~ >98%	-	>67% ~ >96%	-	
ノニルフェノール	76% ~ 99%	94%	84% ~ >99%	>98%	
ビスフェノールA	30% ~ >99%	95%	43% ~ 99%	>96%	
2,4-ジクロロフェノール	50% ~ >98%	-	60% ~ >95%	-	
フタル酸ジエチル (DEP)	>83% ~ >98%	-	>78% ~ >97%	-	
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)	>75% ~ >98%	-	>78% ~ >99%	-	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	61% ~ >99%	95%	78% ~ >99%	>98%	
フタル酸ブチルベンジル (BBP)	>67% ~ >89%	-	>33% ~ >80%	-	
ベンゾ(a)ピレン	>83% ~ >93%	-			H10のみ
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	~ >99%	-	40% ~ >97%	-	
ベンゾフェノン	~ 94%	65%	~ >98%	73%	
スチレンの2及び3量体	>80% ~ >90%	-	-	-	
n-ブチルベンゼン	>67% ~ 97%	-			H10のみ
ノニルフェノールエトキシレート (n=1~4)	~ >99%	94%	60% ~ >99%	98%	
(n=5)	~ 99%	99%	86% ~ >99%	>99.5%	
17-エストラジオール	~ >99%	67%	~ >99%	77%	

・内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質および関連物質(ノニルフェノールエトキシレート、17-エストラジオール)について集計値を表記した。

・平成10年度調査および平成11年度調査において、流入下水及び放流水の両者を測定した処理場のデータを用い、流入下水の濃度が定量下限値以上のケースを対象として統計処理した。

範囲：放流水がn.d.の場合は検出下限値で算出し、「> %」と表記

放流水がtrの場合は、()内の数値で算出

流入下水が定量下限値未満であった場合は算出せず。

(流入下水と処理水とで濃度の逆転現象が生じた検体がある場合には、減少率の最小値を表示せず。)

中央値：流入下水及び放流水の中央値で算出

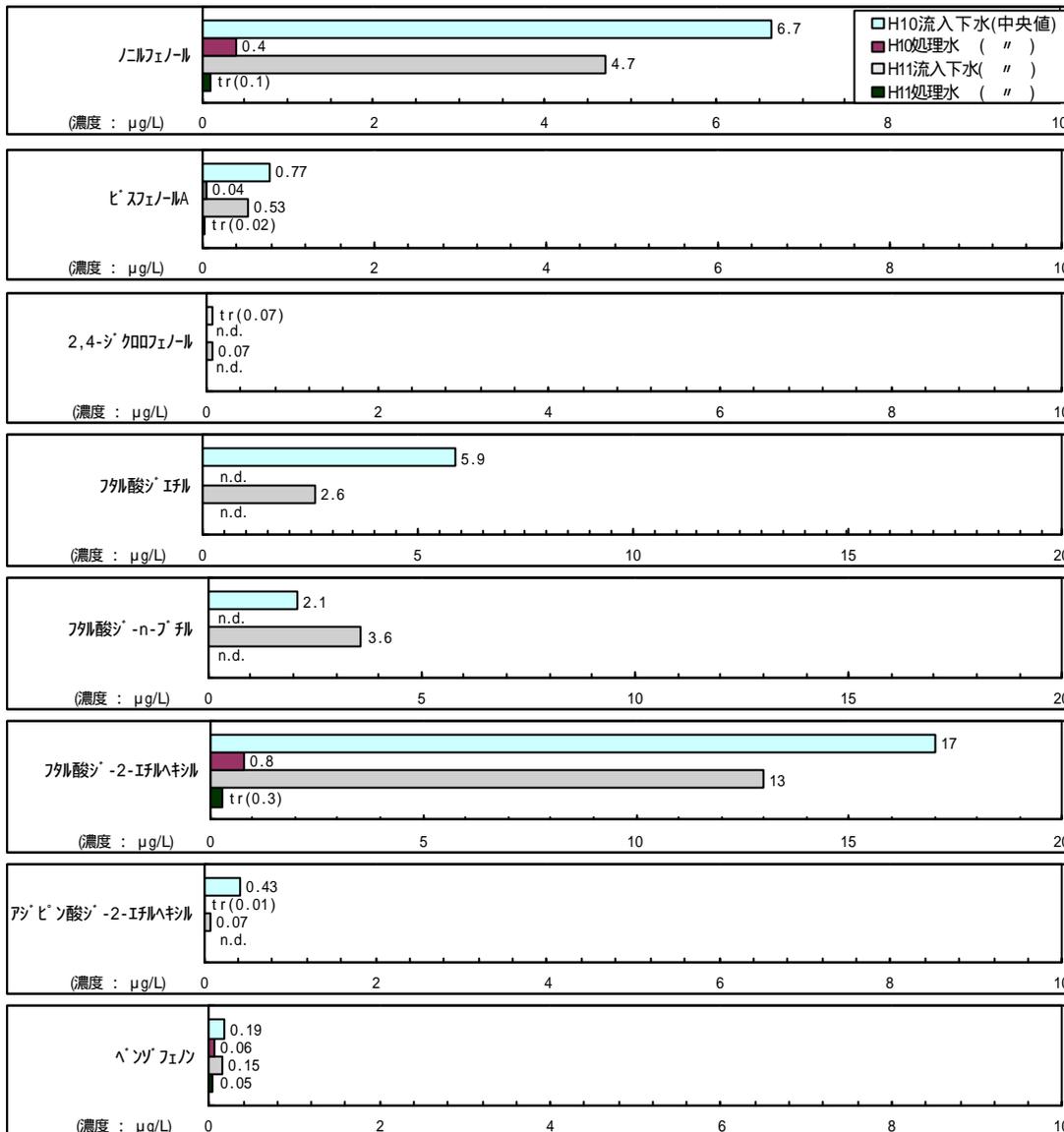
“-”は流入下水の中央値が定量下限値未満、あるいは放流水の中央値が検出下限値未満の場合

：データは、3量体の2,4,6-トリフェニル-1-ホルホルのもの

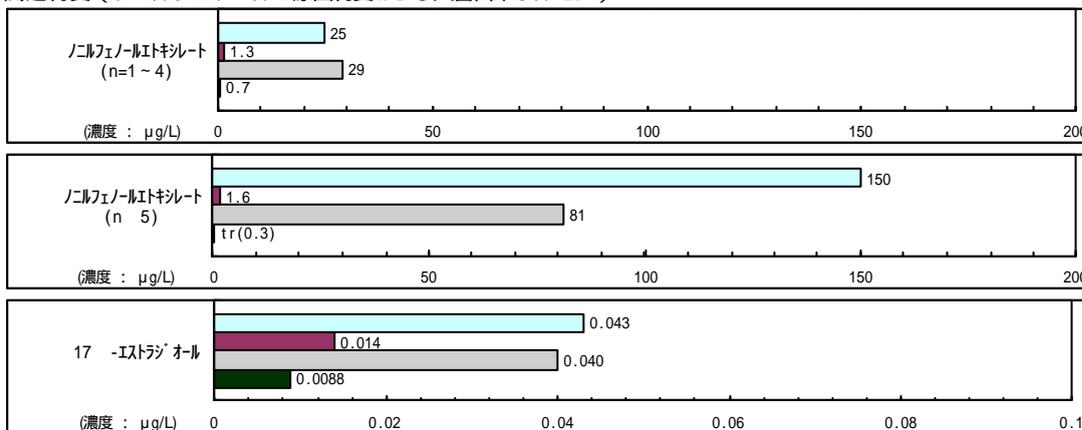
H11は1検体を除き流入下水が定量下限値未満であり、範囲を算出できず

網掛：測定を行わなかった項目

内分泌攪乱作用が疑われている化学物質



関連物質（ノニルフェノールの原因物質および人畜由来ホルモン）



n.d.: 検出下限値未満, tr: 定量下限値未満かつ検出下限値以上 (平成10年度および平成11年度の全測定データの中央値)

図 4-1 主な物質の流入下水と処理水における濃度比較

4-3. 下水処理場における各物質の挙動

(1) 水処理工程における挙動

下水処理場の処理工程の一例を図 4-2 に示す。流入下水は最初沈殿池，生物反応槽，最終沈殿池，消毒の工程を経た後放流される。

下水処理場の水処理工程における調査対象物質の挙動について，平成 10 年度および平成 11 年度の調査結果を図 4-3(1)および図 4-3(2)に示した。また，各処理工程においてどのように減少しているかを，流入下水を 100 として示したものが表 4-5(1)および表 4-5(2)である。

なお，これらは流入から処理水までの各水処理工程を調査した処理場の調査結果を集計しており，平成 10 年度は 16 処理場，平成 11 年度は 20 処理場（いずれも延べ数）のデータで集計している。

調査の結果，各物質とも濃度のばらつきはあるものの，中央値で比較すると，最初沈殿池工程および生物反応槽から最終沈殿池の工程の両方で低減効果が見られる。特に，生物反応槽から最終沈殿池の工程において，大きな低減効果が認められた。但し，ベンゾフェノンと 17 -エストラジオールについては他の物質に比較して，最終沈殿池流出水において残存する割合が高いという特徴があった。

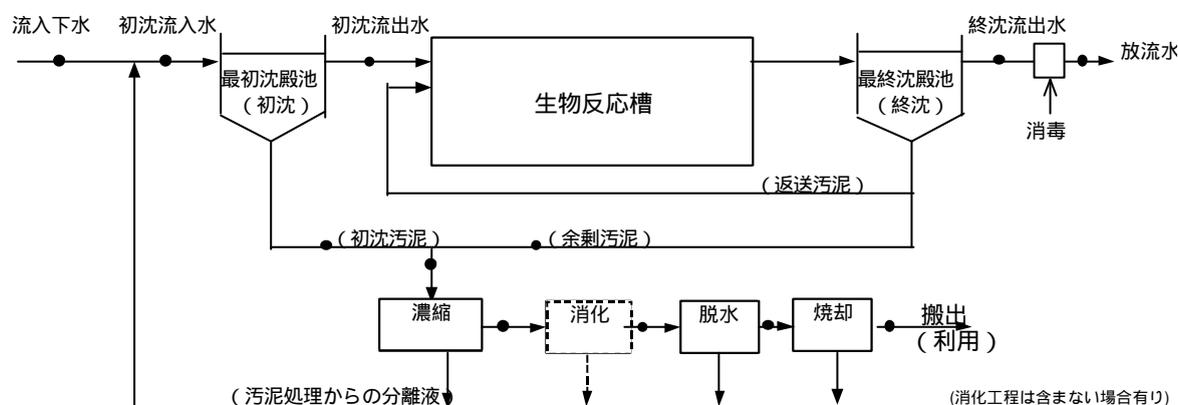
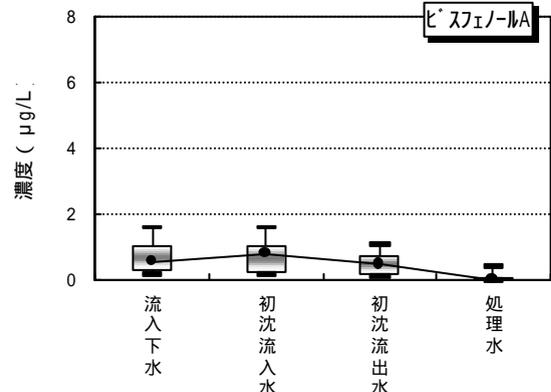
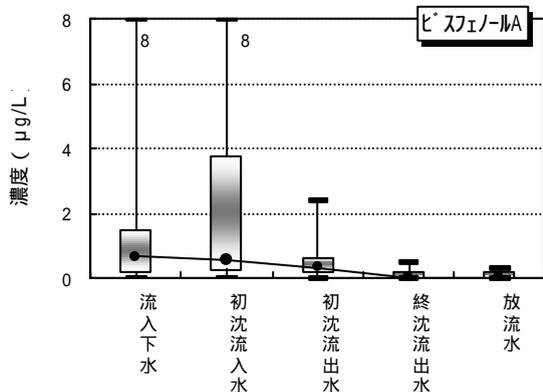
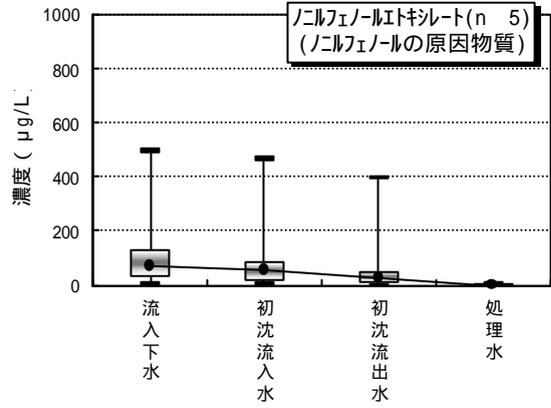
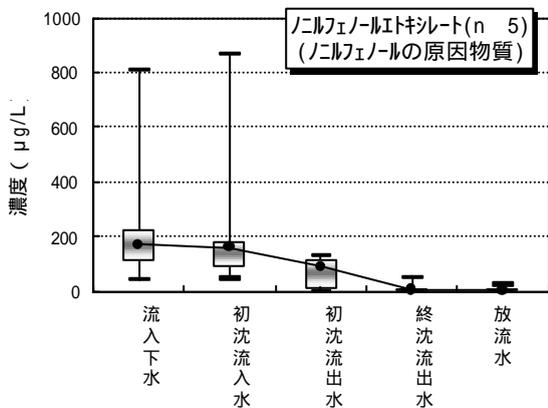
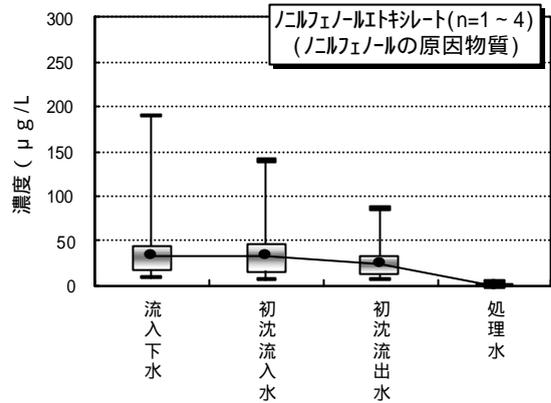
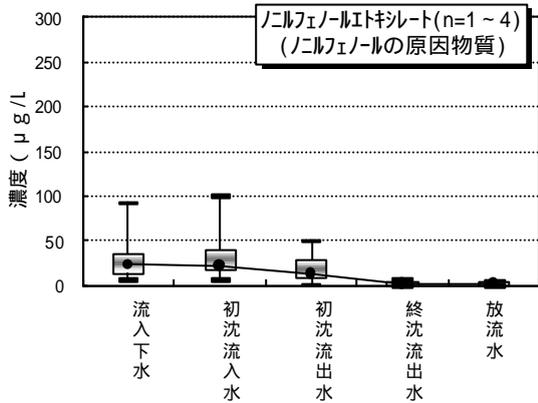
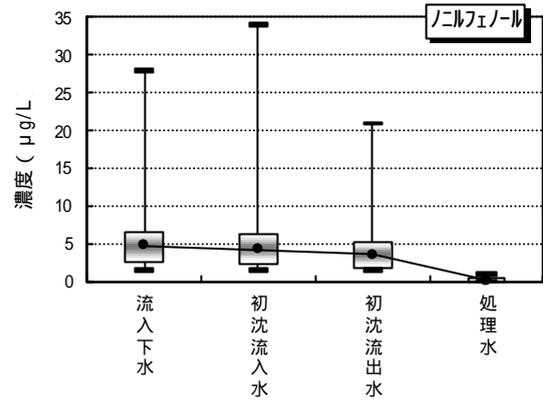
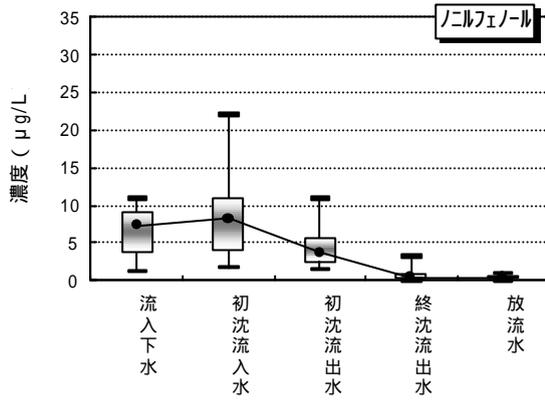


図 4-2 下水処理場の処理工程の一例

<平成10年度>

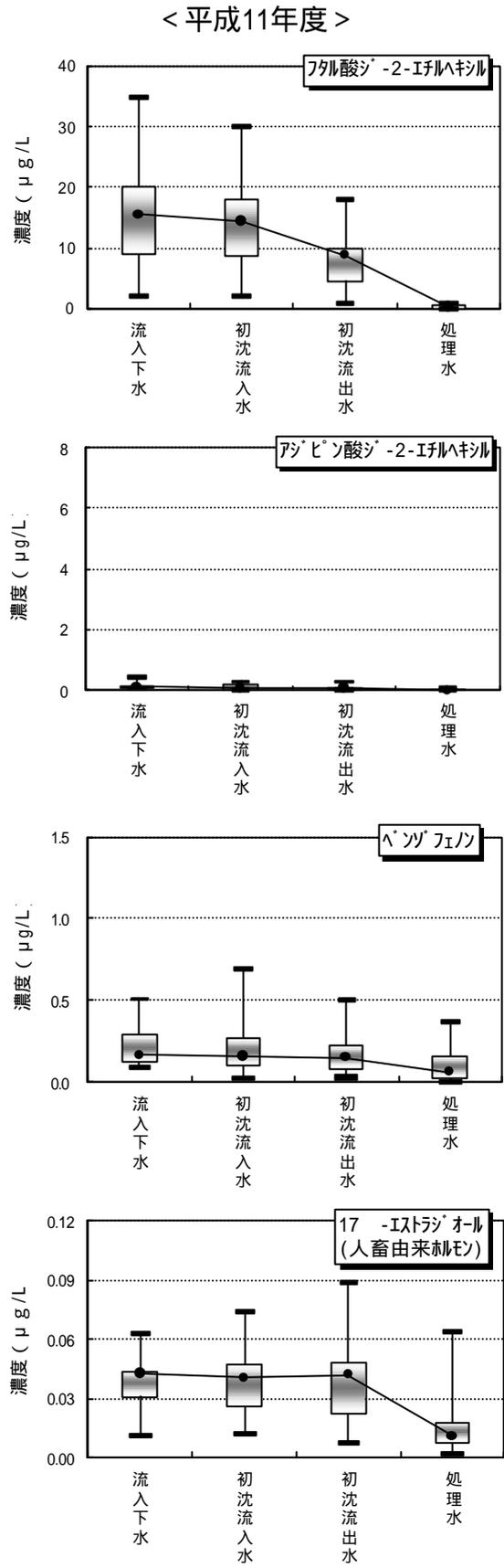
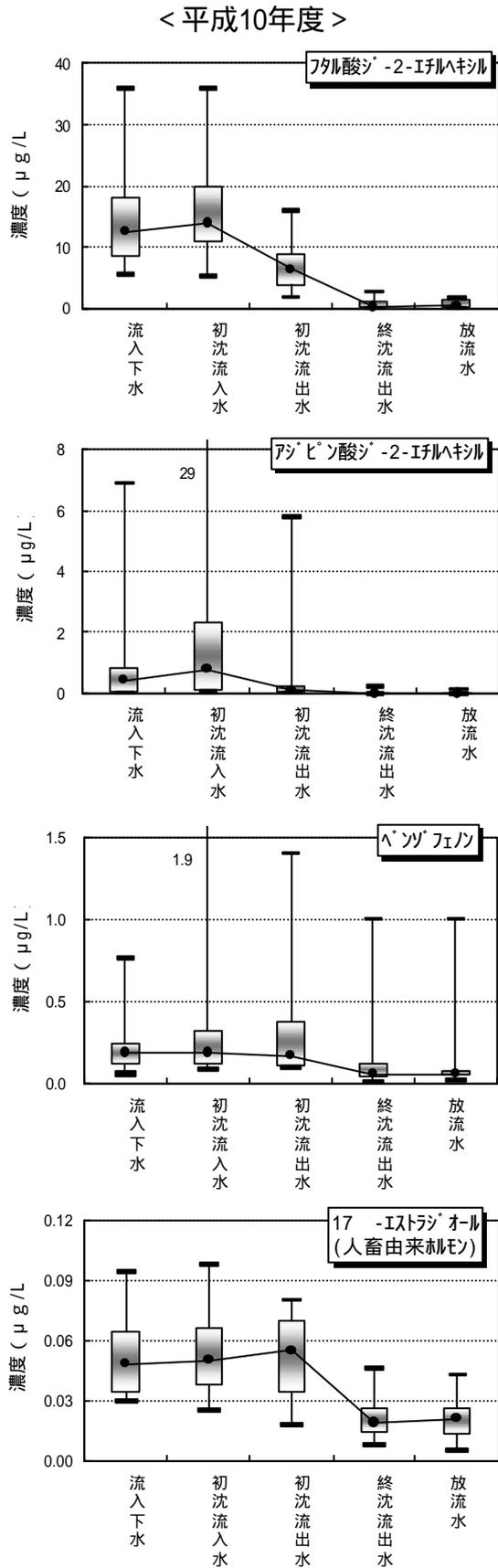
<平成11年度>



中央値 最大値、最小値 :25 ~ 75%値

H11の処理水は、終沈流出水または放流水

図 4-3(1) 水処理工程における挙動(1)



中央値 最大値、最小値 25~75値

H11の処理水は、終沈流出水または放流水

図 4-3(2) 水処理工程における挙動(2)

表 4-5(1) 水処理工程における挙動（中央値）

= 平成10年度 =

調査対象物質名	流入下水	初沈流入水	初沈流出水	終沈流出水	放流水
ノニルフェノール	100	114	63	5	5
ビスフェノールA	100	100	45	6	4
フタル酸ジ'エチル	100	42	69	(-)	(-)
フタル酸ジ'-n-ブチル	100	67	56	(-)	(-)
フタル酸ジ'-2-エチルヘキシル	100	112	52	(-)	(-)
アジピン酸ジ'-2-エチルヘキシル	100	124	22	(-)	(-)
ベンゾフェノン	100	103	92	32	32
ノニルフェノールイソキシレート (n=1~4)	100	94	55	6	8
(n 5)	100	100	59	2	2
17 -イストラジオール	100	116	130	44	42

・流入下水を100としたときの各工程の水質

・処理工程について調査を実施した秋期・冬期の16検体(スポット採水)における中央値で算出したもの

(集計に用いた16検体の流入下水の中央値が定量下限値以上の物質について表示)

(-)は、当該工程水の中央値が、定量下限値未満であるもの

表 4-5(2) 水処理工程における挙動（中央値）

= 平成11年度 =

調査対象物質名	流入下水	初沈流入水	初沈流出水	処理水
ノニルフェノール	100	90	74	(-)
ビスフェノールA	100	140	86	(-)
フタル酸ジ'-2-エチルヘキシル	100	94	57	(-)
アジピン酸ジ'-2-エチルヘキシル	100	74	52	(-)
ベンゾフェノン	100	97	91	36
ノニルフェノールイソキシレート (n=1~4)	100	100	73	2
(n 5)	100	80	38	1
17 -イストラジオール	100	95	99	26

・流入下水を100としたときの各工程の水質

・処理工程について調査を実施した20検体(コンボジット採水)における中央値で算出したもの

(集計に用いた20検体の流入下水の中央値が定量下限値以上の物質について表示)

(但し、フタル酸ジ'エチル,フタル酸ジ'-n-ブチルは、初沈流入水,初沈流出水を測定していないため表示せず)

(-)は、当該工程水の中央値が、定量下限値未満であるもの

・処理水は、終沈流出水または放流水

(2) 汚泥処理工程における挙動

汚泥については、初沈汚泥、余剰汚泥、濃縮汚泥、消化汚泥、脱水汚泥、焼却灰を調査対象とした。

汚泥処理工程における汚泥中の乾燥重量当たりの固形物に含まれる調査対象物質の濃度、すなわち含有量について整理し、表 4-6 には含有量の範囲と中央値および定量下限値以上の濃度が確認された試料の割合を、図 4-4 には各工程における挙動を示した。

生物処理工程より発生する余剰汚泥中の含有量は、一部を除いて初沈汚泥中の含有量よりも低い傾向を示している。

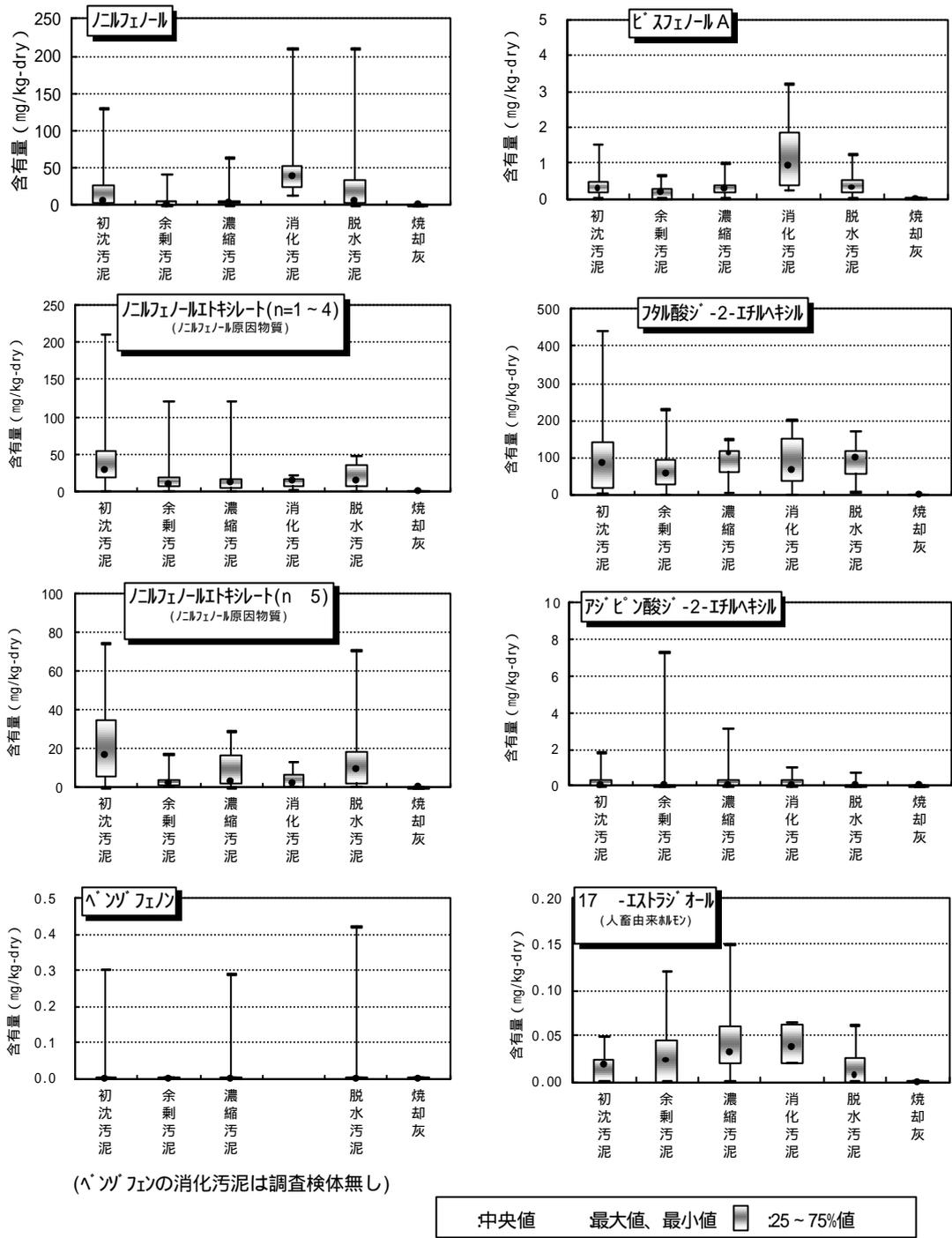
脱水汚泥中の含有量に比較して、焼却灰中の含有量は低く、殆どが検出下限値未満となっている。

表 4-6 汚泥処理工程における各汚泥の含有量 = 平成 11 年度 = (全データ)

調査対象物質名	初沈汚泥			余剰汚泥			濃縮汚泥		
	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合
ニルフェノール	0.7 ~ 130	6.1	25/25	n.d. ~ 41	1.6	22/29	n.d. ~ 64	3.3	15/17
ビスフェノールA	n.d. ~ 1.5	tr(0.28)	6/25	n.d. ~ 0.63	tr(0.19)	2/29	n.d. ~ 0.98	tr(0.28)	3/17
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	3.4 ~ 440	86	25/25	n.d. ~ 230	55	26/29	3.8 ~ 150	110	17/17
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	n.d. ~ 1.8	n.d.	1/25	n.d. ~ 7.3	n.d.	1/29	n.d. ~ 3.1	n.d.	2/17
ベンゾフェノン	n.d. ~ 0.30	n.d.	0/25	n.d.	n.d.	0/29	n.d. ~ 0.29	n.d.	0/6
ニルフェノールイソキシレート (n=1 ~ 4)	n.d. ~ 210	28	24/25	n.d. ~ 120	10	28/29	n.d. ~ 120	12	16/17
(n 5)	n.d. ~ 74	17	23/25	0.3 ~ 17	2.3	23/29	n.d. ~ 29	2.8	14/17
17-イストラジオール	n.d. ~ 0.049	tr(0.019)	0/25	n.d. ~ 0.12	tr(0.023)	7/29	n.d. ~ 0.15	tr(0.032)	6/17

調査対象物質名	消化汚泥			脱水汚泥			焼却灰		
	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合
ニルフェノール	13 ~ 210	38	7/7	tr(0.17) ~ 210	6.3	17/18	n.d. ~ 0.57	n.d.	1/16
ビスフェノールA	0.22 ~ 3.2	0.92	5/7	n.d. ~ 1.2	tr(0.30)	6/18	n.d.	n.d.	0/16
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	n.d. ~ 200	65	6/7	n.d. ~ 170	97	17/18	n.d.	n.d.	0/16
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	n.d. ~ 1.0	n.d.	1/7	n.d. ~ tr(0.70)	n.d.	1/18	n.d.	n.d.	0/16
ベンゾフェノン			0/0	n.d. ~ tr(0.42)	n.d.	0/8	n.d.	n.d.	0/6
ニルフェノールイソキシレート (n=1 ~ 4)	tr(0.9) ~ 21	14	7/7	n.d. ~ 47	14	17/18	n.d.	n.d.	0/14
(n 5)	tr(0.4) ~ 13	1.8	5/7	0.3 ~ 71	9.0	16/18	n.d.	n.d.	0/14
17-イストラジオール	tr(0.020) ~ 0.064	tr(0.038)	2/7	n.d. ~ 0.062	n.d.	4/18	n.d.	n.d.	0/16

注) 割合は、定量下限値以上の検体数 / 調査検体数
 消化の有無に関わらず全データで集計、但し、消化汚泥は消化工程含む場合のみであり母集団が異なる



(ハンゾフェノの消化汚泥は調査検体無し)

図 4-4 汚泥処理工程における挙動 = 平成 11 年度 = (全データ)

ノニルフェノールエトキシレートは嫌気条件下で分解し，ノニルフェノールに変化することから，汚泥処理として消化工程を有する場合には，ノニルフェノールの含有量が高くなることが懸念された。消化工程の有無による含有量を比較したものが，図 4-5 である。消化工程を有する場合には，消化工程が無い場合に比較して，消化汚泥および脱水汚泥中の含有量は高くなる傾向が示され，消化工程でのノニルフェノールの増加が認められた。しかし，焼却灰では殆どが検出下限値以下となることが確認された。

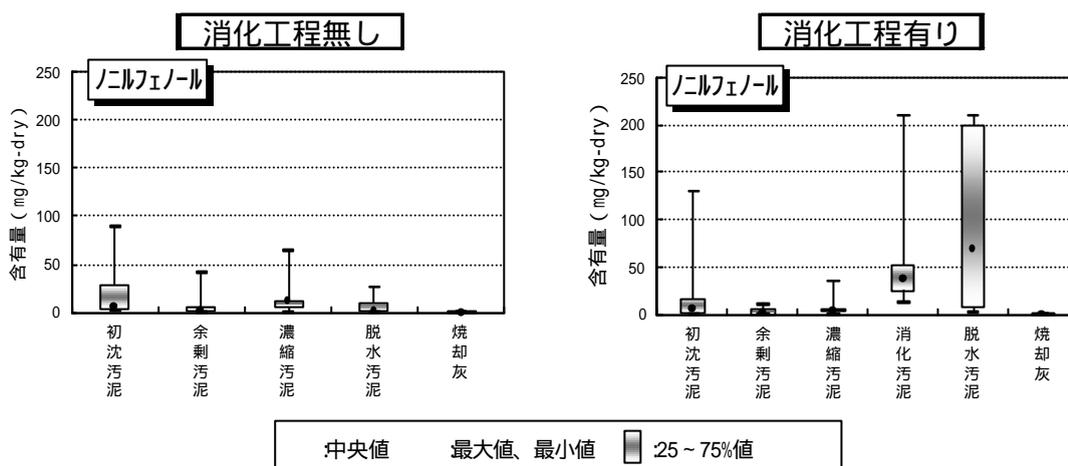


図 4-5 消化工程の有無による汚泥中のノニルフェノール含有量の比較

4-4. 高度処理による低減効果

下水処理場では、放流先の水質保全や処理水の再利用を目的として、窒素・リンの低減を目的とした生物学的な高度処理や、生物処理の後段に付加する砂ろ過、オゾン、活性炭、RO 膜等の物理化学的な高度処理が一部の処理場において採用されている。本調査では、生物処理工程の後段に付加されるこれらの物理化学的な高度処理によって、調査対象物質がどの程度低減されているかについて、箇所数は少ないものの調査を行った。

前述のように最終沈殿池までの生物処理工程において、殆どの物質が定量下限値付近の濃度まで低減している。ここでは、各々の高度処理工程への流入水が定量下限値以上の濃度の場合について整理した。高度処理前と処理後の濃度範囲を各物質毎に図 4-6 ~ 図 4-9 に示す。

単位プロセスでの概ねの傾向を整理すると以下のとおりである。

生物処理工程に付加される物理化学的な高度処理プロセスにより、調査対象物質の更なる低減が認められた。特に、オゾン、活性炭、RO 膜では殆どの物質において低減効果が確認された。

生物処理工程での低減率が他の物質に比較して低かったベンゾフェノンや人畜由来ホルモンの 17 -エストラジオールについても、これらの高度処理による除去効果が認められた。

また、実際の高度処理では、複数の単位プロセスが組み合わせられる場合が多い。生物処理工程で他と比較して残存する割合の高かったベンゾフェノンと 17 -エストラジオールに着目して、砂ろ過、オゾン、活性炭、RO 膜等の組み合わせ処理における濃度の挙動を、図 4-10 に示した。データ数は少ないものの、砂ろ過、オゾン、活性炭、RO 膜等を組み合わせることで、大きな低減効果が認められた。

高度処理工程の処理前と処理後について、定量下限値以上の濃度で確認された割合を比較したものが、表 4-8 である。砂ろ過ではあまり変化がないが、オゾン、活性炭、RO 膜においては割合が低くなっており、定量下限値未満まで低減する効果が確認された。

この結果より、これらの物理化学的な高度処理は生物処理工程に付加することで、更なる低減が期待できることが確認された。

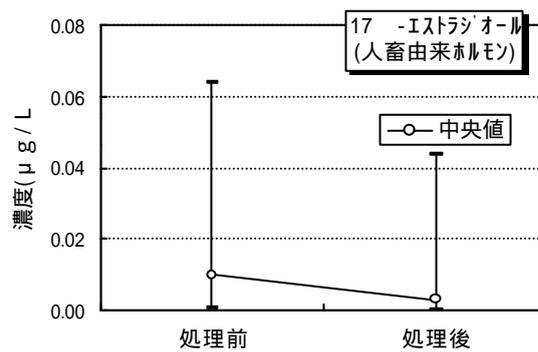
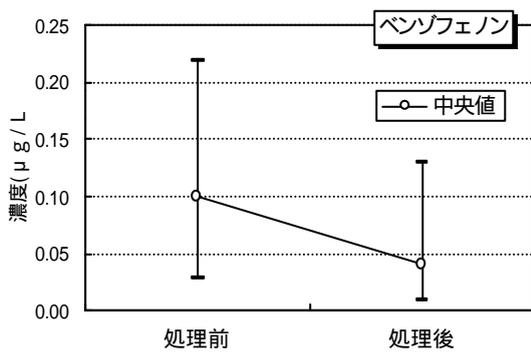
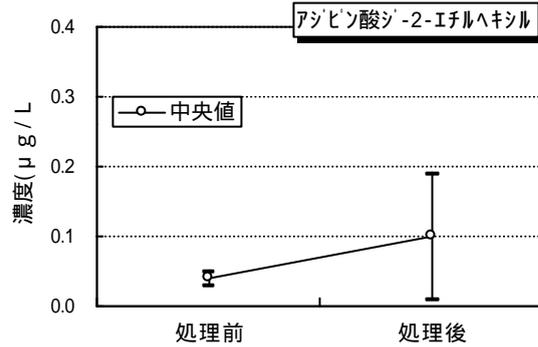
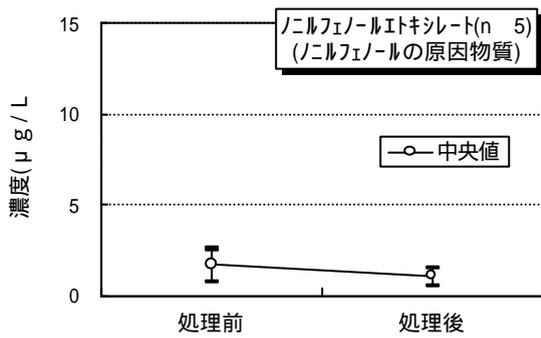
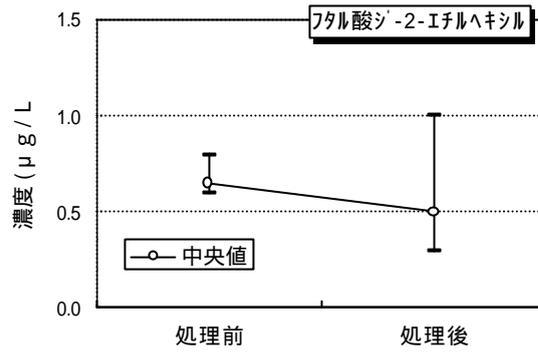
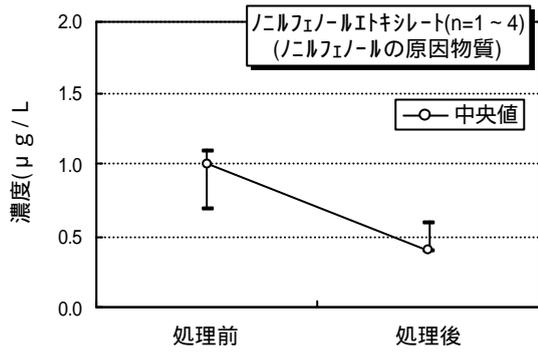
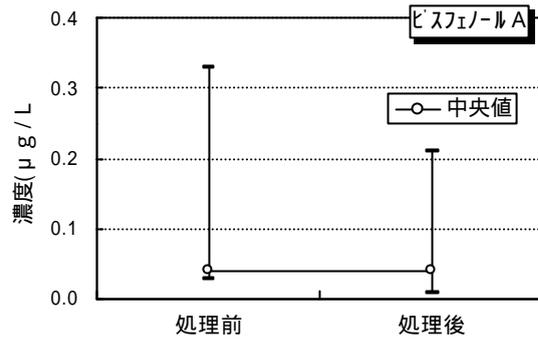
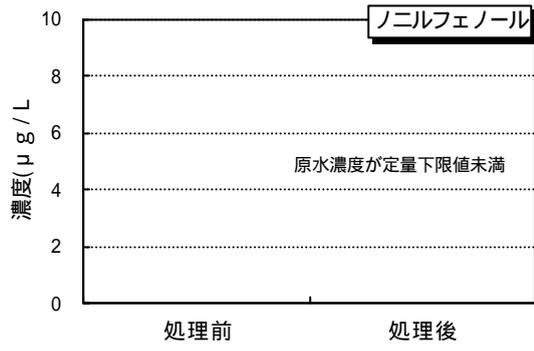


図 4-6 急速砂ろ過法(砂ろ過)における挙動

原水濃度が定量下限値以上のデータを表示

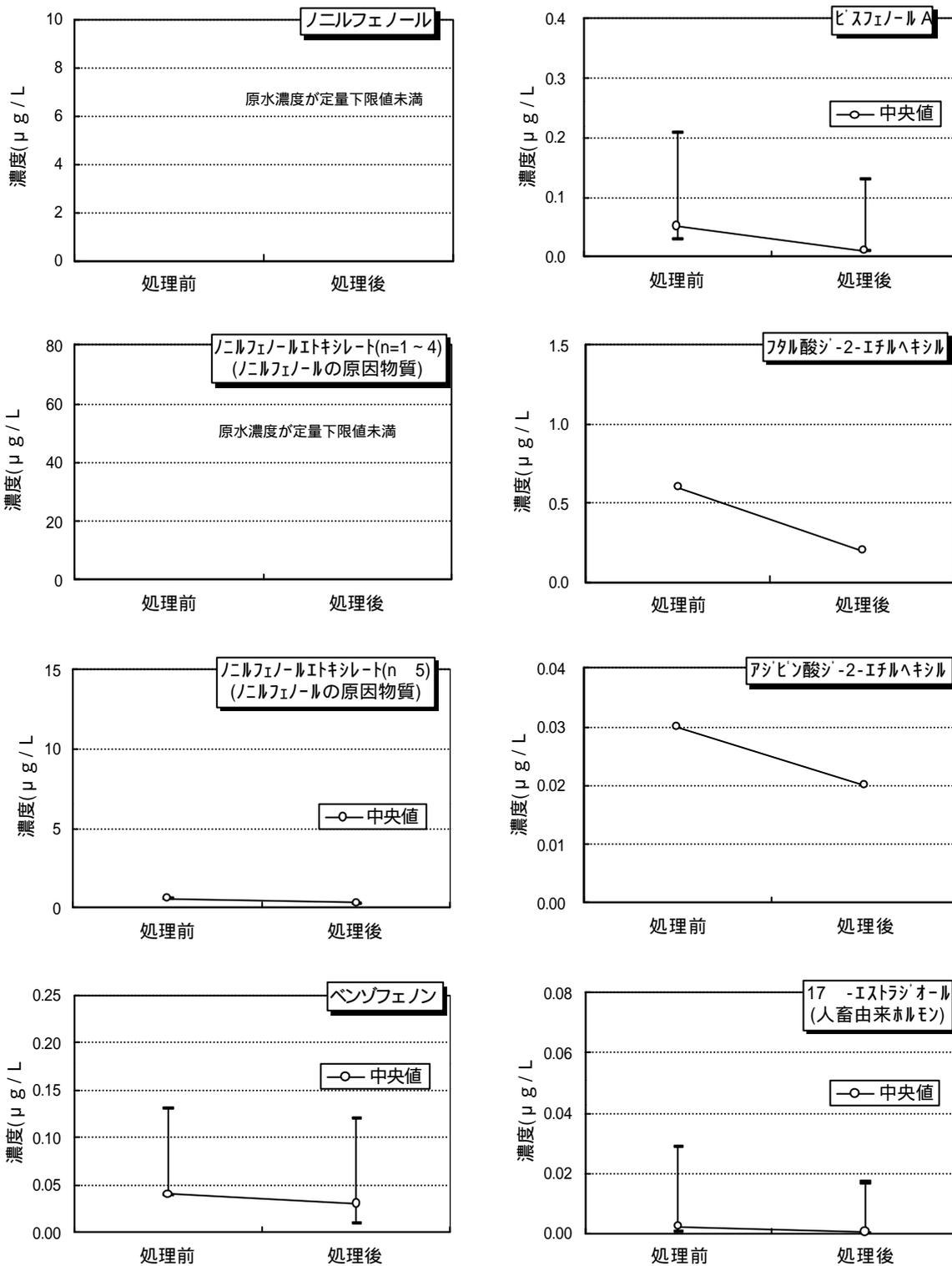


図 4-7 オゾン処理法 (オゾン)における挙動

原水濃度が定量下限値以上のデータを表示

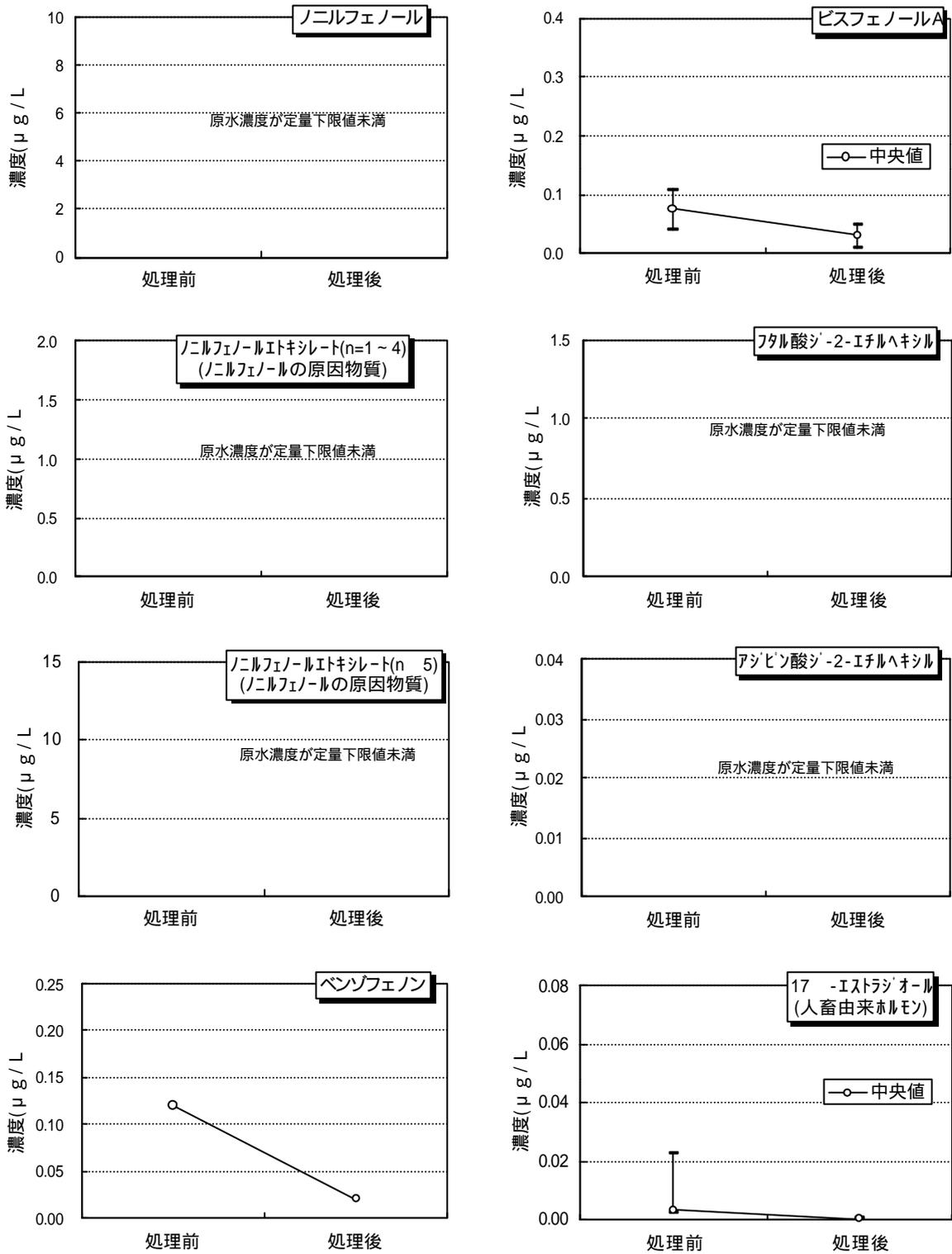


図 4-8 活性炭吸着法(活性炭)における挙動

原水濃度が定量下限値以上のデータを表示

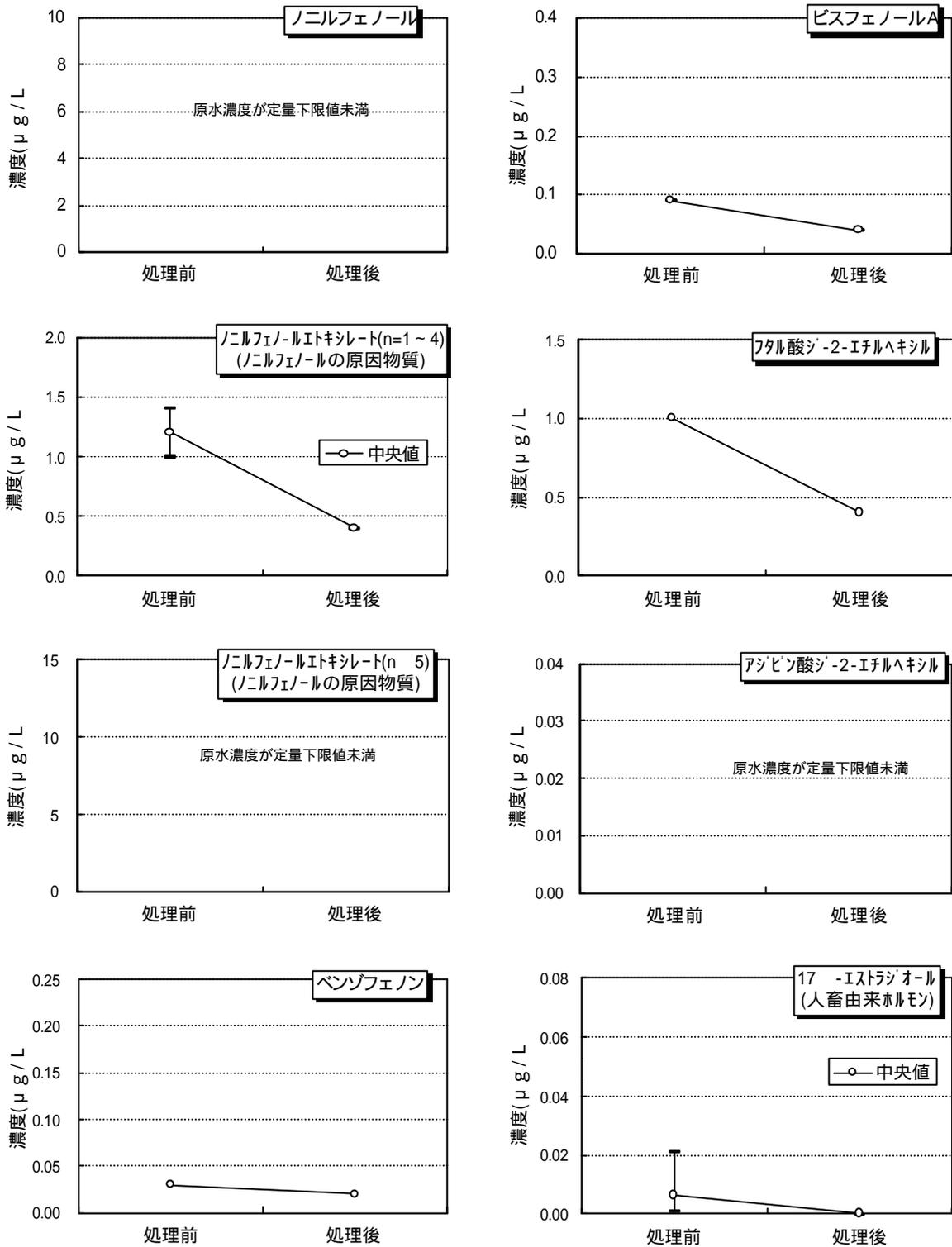


図 4-9 逆浸透膜ろ過法(RO膜)における挙動

原水濃度が定量下限値以上のデータを表示

表 4-8 定量下限値以上の濃度で確認された割合(高度処理)

(定量下限値以上の検体数 / 調査検体数)

対象物質名	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	急速砂ろ過法(砂ろ過)		オゾン処理法(オゾン)	
		処理前	処理後	処理前	処理後
ニルフェノール	0.3	0/16	0/16	0/8	0/8
ビスフェノール A	0.03	9/16	6/16	4/8	1/8
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.6	4/16	3/16	2/8	1/8
アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.03	2/16	2/16	1/8	0/8
ベンゾフェノン	0.03	6/7	5/7	3/4	2/4
ニルフェノールエトキシレート	(n=1 ~ 4)	3/6	1/6	0/3	1/3
	(n 5)	2/6	2/6	1/3	0/3
17-イストラジオール	0.0006	16/16	15/16	7/8	3/8

対象物質名	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	活性炭吸着法(活性炭)		逆浸透膜ろ過法(RO膜)	
		処理前	処理後	処理前	処理後
ニルフェノール	0.3	0/4	0/4	0/4	0/4
ビスフェノール A	0.03	2/4	1/4	1/4	1/4
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.6	0/4	0/4	1/4	0/4
アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.03	0/4	0/4	0/3	0/3
ベンゾフェノン	0.03	1/2	0/2	1/2	0/2
ニルフェノールエトキシレート	(n=1 ~ 4)	0/2	0/2	1/2	0/2
	(n 5)	0/2	0/2	0/2	0/2
17-イストラジオール	0.0006	3/4	1/4	4/4	0/4

5 . まとめおよび今後の課題

5-1. 調査結果のまとめ

平成 10 年度および平成 11 年度の調査の結果をまとめて以下に示す。

(1) 内分泌攪乱化学物質の分析精度の向上

下水に適した分析手法の開発を行い，水試料，汚泥試料を含め「下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(案) (平成 12 年 4 月)」としてとりまとめた。

(2) 下水処理場における流入実態・放流実態の把握

下水処理場において，内分泌攪乱作用が疑われている化学物質やノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールエトキシレート，人畜由来ホルモンの 17 β -エストラジオールについて，平成 10 年度および平成 11 年度の 2 年間に計 42 処理場，6 回にわたり，流入下水，処理水（終沈流出水あるいは放流水）中の濃度の実態を調査した。この結果，下水処理場における濃度範囲および低減効果を把握することができた。

平成 10 年度調査においては，内分泌攪乱作用の疑いのある 25 化学物質のうち，定量下限値以上の濃度が少なくとも 1 検体以上で確認されたものは，流入下水では 15 物質，処理水では 6 物質であった。これらのうち，3 割以上の割合で定量下限値以上の濃度が確認された物質は，流入下水では，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，フタル酸ジエチル，フタル酸ジ-n-ブチル，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，ベンゾフェノンの 8 物質，処理水では，ノニルフェノール，ビスフェノール A，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，ベンゾフェノンの 5 物質であった。

平成 11 年度調査においては，内分泌攪乱作用の疑いのある 11 化学物質に絞り込みを行い，調査を実施した。調査対象とした 11 化学物質のうち，定量下限値以上の濃度が少なくとも 1 検体以上で確認されたものは，流入下水では全物質，処理水では 8 物質であった。これらのうち，3 割以上の割合で定量下限値以上の濃度が確認された物質は，流入下水では，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，2,4-ジクロロフェノール，フタル酸ジエチル，フタル酸ジ-n-ブチル，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，ベンゾフェノンの 9 物質，処理水では，ノニルフェノール，ビスフェノール A，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，ベンゾフェノンの5物質であった。

ノニルフェノールの原因物質として測定したノニルフェノールエトキシレートおよび人畜由来ホルモンの17-エストラジオールは，流入下水では殆どの試料で，処理水では半数程度の試料で，定量下限値以上の濃度が確認された。

調査対象物質の下水処理場における減少率を中央値で見ると，ベンゾフェノンと17-エストラジオールは70%程度であったが，殆どの物質が中央値で90%程度あるいはそれ以上であり，下水処理場は，流入下水中の調査対象物質に対して概ね高い低減効果を有していることが，平成10年度に引き続き確認された。

(3) 水処理工程，汚泥処理工程における挙動

下水処理場の内分泌攪乱作用が疑われている化学物質および関連物質の水処理工程における挙動，汚泥処理工程における挙動について把握することができた。

水処理工程における挙動

下水処理場の水処理工程における調査対象物質の挙動を概ね把握することができた。物質によって減少の傾向は異なるものの，最初沈殿池工程および生物反応槽から最終沈殿池の工程の両方で低減効果が認められた。

汚泥処理工程における挙動

初沈汚泥，余剰汚泥，濃縮汚泥，脱水汚泥，焼却灰の各々の汚泥中の調査対象物質の含有量について調査した。

生物処理工程より発生する余剰汚泥中の含有量は一部を除いて初沈汚泥中の含有量よりも低い傾向を示している。また，脱水汚泥中の含有量に比較して，焼却灰中の含有量は，殆どの試料において検出下限値未満の濃度となっていることが明らかとなった。

(4) 高度処理工程における挙動

生物処理工程の後段に付加する物理化学処理である，砂ろ過，オゾン，活性炭，RO膜等の高度処理における調査対象物質の挙動を調査した。

高度処理に流入する前の生物処理工程において，多くの場合は定量下限値付近まで低下しているが，物理化学的の高度処理工程は，殆どの物質において低減効果が認められた。

いずれの処理方式とも，定量下限値以上の濃度で確認される割合は，高度処理工程前に比較して処理水では低くなっている。特に，オゾン，活性炭，

RO 膜等による処理や組み合わせ処理を行うことにより大幅に削減されるものが多く、生物処理工程による低減に加え、更なる効果が期待できる。

5-2. 今後の検討課題

平成 10 年度および平成 11 年度の 2 年間に渡る「下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査」を実施した結果、下水処理場における調査対象物質の挙動については概ね把握できた。

しかしながら、人畜由来ホルモンの分析方法やノニルフェノール等の分解過程で生じる物質等の全ては調査していないこと等の課題も残されている。さらに、これらの対象物質が、環境中においてどの程度の濃度あるいは曝露で生物に影響を与えるのかについては、現時点では明らかとなっていない。このため、下水処理場からの放流水に残存する対象物質が生物に影響を及ぼしているか否かについては現時点では不明であり、他の関係機関で実施中の研究成果に期待される。

これらの課題に対しては、関係省庁や各研究機関等の関連分野との強力な連携のもとに取り組んでいく必要がある。特に、下水処理場や水環境中への内分泌攪乱化学物質の流入経路に関する検討、あるいは環境中におけるその形態変化等については、関係機関全体で取り組むべき課題であると思われる。

これらの研究が進められることにより、環境中の規制に関する検討など、下水道における内分泌攪乱化学物質の低減対策等を立案することが求められる可能性がある。これまでの調査により、生物処理およびこれに付加する高度処理における概ねの低減効果は把握できたものの、今後とも、対策手法に関する検討を進める必要がある。

以上の背景を踏まえ、本調査において、平成 12 年度以降に取り組むべき課題を整理すると以下のとおりである。

(1)処理工程における挙動の検討

平成 10 年度および平成 11 年度の実態調査に引き続き、処理方式による低減傾向の特徴、消毒工程・高度処理工程・污泥処理工程における挙動の把握、活性污泥による分解性の確認などの検討

(2)運転管理による低減手法の検討

実態調査結果を踏まえ、下水処理場において内分泌攪乱化学物質の低減が必要となった場合の対策等についての検討

(3)新たな知見の整理と補足調査の検討

関係機関や海外等における内分泌攪乱化学物質に関する新しい研究成果等の整理と、必要に応じて補足調査の実施検討

<用語説明>

(1) 内分泌攪乱化学物質

「外因性内分泌攪乱化学物質（“外因性”は省略されることがある）」とは、“動物の生体内に取り込まれた場合に、本体、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の物質”を意味する。その作用に着目して、「環境ホルモン」という呼ばれ方も定着している。

近年、内分泌学を初めとする医学、野生動物に関する科学、環境科学等の研究者・専門家により、環境中に存在するいくつかの化学物質が、動物の体内のホルモン作用を攪乱することを通じて、生殖機能を阻害したり、悪性腫瘍を引き起こすなどの悪影響を及ぼしている可能性があるとの指摘がなされている。

環境庁の「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(1997.10)」及び「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98(1998.3)」においては、内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質として、67種類がリストアップされている（参考表-1）。これらは、農薬、プラスチック原料、プラスチック添加剤、船底塗料、界面活性剤、広範囲にわたっている。

(2) 流域水環境研究会

平成10年4月、広く流域全体を視野に入れた取り組みと、水循環系における物質循環の管理が重要であり、様々な流域の水環境問題に関して検討を行うために設置された研究会（主催：建設省河川局，都市局下水道部）。

学識者メンバー

座長	楠田 哲也	九州大学工学部教授
委員	井口 泰泉	岡崎国立共同研究機構教授
委員	大垣 眞一郎	東京大学工学部教授
委員	小倉 紀雄	東京農工大学農学部教授
委員	松井 三郎	京都大学工学部環境質制御研究センター教授

行政メンバー

建設省河川局，都市局下水道部，関東地方建設局，土木研究所，環境庁水質保全局，厚生省水道環境部

参考表-1 内分泌攪乱作用の疑われている化学物質（出典：SPEED'98）

番号	物質名	用途等	規制等
1	タリケン類	非意図的生成物	大防法, 廃掃法, POPs
2	ポリ塩化ビフェニル類(PCBs)	熱媒体, ノンカーボン紙, 電気製品	74化審法一種, '72生産中止, 水濁法, 海防法, 廃掃法, 環境基準, POPs
3	ポリ臭化ビフェニル類(PBBs)	難燃剤	
4	ヘキサクロロベンゼン(HCB)	殺菌剤, 有機合成原料	79化審法一種, 未登録, POPs
5	ペンタクロロフェノール(PCP)	防腐剤, 除草剤, 殺菌剤	90失効, 水質汚濁性農薬, 毒劇法
6	2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	除草剤	75失効, 毒劇法, 食品衛生法
7	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	除草剤	登録
8	アトロール	除草剤, 分散染料, 樹脂の硬化剤	75失効, 食品衛生法
9	アトラシン	除草剤	登録
10	アラコール	除草剤	登録, 海防法
11	シジジ	除草剤	登録, 水濁法, 環境基準, 水濁性農薬, 廃掃法, 水道法
12	ヘキサクロロシクロヘキサチ, エルムラチ	殺虫剤	ヘキサクロロシクロヘキサチは'71失効, 販売禁止, エルムラチは'72失効
13	カバリン	殺虫剤	登録, 毒劇法, 水道法
14	クロルデン	殺虫剤	86化審法一種, '68失効, 毒劇法, POPs
15	ジシクロルデン	クロルデンの代謝物	
16	trans-ノカド	殺虫剤	ノカドは未登録, ノカドは'72失効
17	1,2-ジブロム-3-クロロベンゼン	殺虫剤	80失効
18	DDT	殺虫剤	81化審法一種, '71失効, 販売禁止, 食品衛生法, POPs
19	DDEandDDD	殺虫剤 (DDTの代謝物)	未登録
20	ケセン	殺ダニ剤	登録, 食品衛生法
21	アルドリ	殺虫剤	81化審法一種, '75失効, 土壌残留性農薬, 毒劇法, POPs
22	エンドリン	殺虫剤	81化審法一種, '75失効, 作物残留性農薬, 水濁性農薬, 毒劇法, 食品衛生法, POPs
23	ディルドリン	殺虫剤	81化審法一種, '75失効, 土壌残留性農薬, 毒劇法, 食品衛生法, 家庭用品法, POPs
24	エンドスルファン	殺虫剤	毒劇法, 水濁性農薬
25	ヘプタクロ	殺虫剤	86化審法一種, '75失効, 毒劇法, POPs
26	ヘプタクロエポキサイド	ヘプタクロの代謝物	
27	マラチオン	殺虫剤	登録, 食品衛生法
28	メミル	殺虫剤	登録, 毒劇法
29	メトキクロ	殺虫剤	60失効
30	マレックス	殺虫剤	未登録, POPs
31	ニトロフェン	除草剤	82失効
32	トキサフェン	殺虫剤	未登録, POPs
33	トリブチルスズ	船底塗料, 漁網の防汚剤	90化審法 (TBTは一種, 他は二種), 家庭用品法
34	トリフェニルスズ	船底塗料, 漁網の防汚剤	90化審法二種, '90失効, 家庭用品法
35	トリフルリン	除草剤	登録
36	アルキルフェノール 4-オキシルフェノール ニルフェノール	界面活性剤の原料/分解生成物	海防法
37	ビスフェノールA	樹脂の原料	食品衛生法
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤	水質関係要監視項目
39	フタル酸ジフェニル	プラスチックの可塑剤	海防法
40	フタル酸ジ-n-ブチル	プラスチックの可塑剤	海防法
41	フタル酸ジシクロヘキシル	プラスチックの可塑剤	
42	フタル酸ジエチル	プラスチックの可塑剤	海防法
43	ヘンツ (a)ピレン	非意図的生成物	
44	2,4-ジクロロフェノール	染料中間体	海防法
45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤	海防法
46	ヘンツフェン	医薬品合成原料, 保香剤等	
47	4-ニトロトルエン	2,4-ジニトロトルエンなどの中間原料	海防法
48	オクタクロリスレン	有機塩素系化合物の副生成物	
49	アルデイカーブ	殺虫剤	未登録
50	ヘンミル	殺菌剤	登録
51	キボリン(クロルピコ)	殺虫剤	未登録
52	マンコゼブ(マンゼブ)	殺菌剤	登録
53	マンネ	殺菌剤	登録
54	メナム	殺菌剤	75失効
55	メリアジン	除草剤	登録, 食品衛生法
56	シアルメトリ	殺虫剤	登録, 毒劇法, 食品衛生法
57	エスフェバレート	殺虫剤	登録, 毒劇法
58	フェンバレート	殺虫剤	登録, 毒劇法, 食品衛生法
59	ヘルメトリ	殺虫剤	登録, 食品衛生法
60	ピノコソリン	殺菌剤	98失効
61	ジネ	殺菌剤	登録
62	ジラム	殺菌剤	登録
63	フタル酸ジベンチル		我が国では生産されていない
64	フタル酸ジヘキシル		我が国では生産されていない
65	フタル酸ジブチル		我が国では生産されていない
66	スレンの2及び3量体	スレン樹脂の未反応物	スレン/マ-は海防法, 毒劇法, 悪臭防止法
67	n-ブチルベンゼン	合成中間体, 液晶製造用	

については環境水で 0.01 µg/L 程度，排水等については 0.1 µg/L 程度を目安として測定方法を設定する（出典：「第 24 回日本環境化学会講演会資料集」）としている。

前述の資料において設定されている検出下限値・定量下限値は，精製水及び標準液による試験によって下限値を求めた場合のものであり，測定妨害が無いことと想定している。すなわち，前処理操作後の測定液の段階では妨害物質が取り除かれていることが前提となっている。

環境水においては測定の妨害となる物質も少ないことから，前処理操作によって，この妨害物質の殆どを取り除くことが出来ると考えられることに対し，下水試料等の排水については，前処理操作においても妨害物質の残留が考えられる。

本調査においては，実試料を用いた試験により，下水試料の特性（夾雑物等が多いこと）を考慮した検出下限値，定量下限値を設定し，実態調査を行っている。

検出下限値：測定しようとする物質の存在が確認できる最低の量。測定操作において，ブランク値か目的物質濃度かを区別することのできる最低濃度のこと。

定量下限値：濃度を正確に示すことができる最低の量を意味する。すなわち，検出下限値と定量下限値の間は，目的物質は存在することは確認できるものの，その濃度を正確に定量表現することが難しい意味を持つことになる。

なお，検出下限値以上かつ定量下限値未満の測定値については，tr 表記としている。trace の略で痕跡の意味であり，目的物質は存在することは確認できるものの，その濃度を正確に数値化することが難しい濃度を表しており，検出下限値と定量下限値の間を示している。下水試料の特性（夾雑物等が多いこと）より，環境水に比べ低濃度の測定が困難である。なお，参考値として測定値を括弧書きで併記するが，変動が大きいため数値の信頼性が低いことに留意する必要がある。

(5) 測定値の有効数値

測定値の有効数字の取り扱いについては，環境庁水質保全局長通達（環水規第 51 号，平成 5 年 3 月 29 日）による公共用水域水質測定結果の報告の方法に準じるものとした。

有効数字を 2 桁とし，3 桁目を切り捨てる。

検出下限値を下回る桁については切り捨てる。

(6) 精度管理目標値確認試験

精度管理は，測定誤差に許容範囲を定め，分析技術者が実際に許容範囲内での分析操作を実施できるかを確認するものである。

具体的には，試料の分析を行う前に，実際の分析担当者が予め設定された検出下限値・

定量下限値を満足できることを確認する試験を実施して、分析操作の妥当性を確認することが要求される。すなわち、ここでは分析操作の妥当性を確認するための目標となる検出下限値・定量下限値を使用することとなる。

通常は、精製水を用いた繰り返し試験より、検出下限値・定量下限値を設定しているが、本調査では、下水試料の夾雑物等の影響を考慮した値を設定しており、これを測定値の報告に用いるものとしている。

このため、精度管理試験においては、分析精度の妥当性を確認する目的に用いる値として、「精度管理目標値」を設定し、精製水を用いた繰り返し試験から算出される数値の目安としている。

精度管理目標値 : 分析操作の妥当性を確認するための、精度管理試験において用いる値

検出下限値・定量下限値 : 試料中の夾雑物の影響を考慮した下水試料における測定値の確からしさの判断を行う値

<補足：精度管理目標値確認試験>

定量下限値濃度の標準液を 5 回繰り返し測定し、その標準偏差(s)と操作ブランク試験で実施した標準偏差(s)を比較して大きい方の標準偏差(s)から 3s 及び 10s を算出し、それぞれを目標検出下限値及び目標定量下限値と比較評価する試験であり、目標値未満であることを確認する。

なお、この標準液の繰り返し測定試験は、前処理操作は行わず、前処理操作での濃縮倍率を考慮した濃度に調製した標準液について直接機器測定とする。

分析操作は、抽出、濃縮、脱水等を行う「前処理操作」と、その試料（前処理操作を終えた溶液）を GC/MS 等の機器で検出・定量化する「測定」とに大別される。“前処理から全ての操作”とは、所定の検水量（概して 1L）の精製水あるいは実試料を対象に、一連の操作を行うことを示す。

操作ブランク試験において“精製水を対象に、所定の分析操作で対象物質を 5 回繰り返し測定”とは、精製水(1L)を 5 検体準備し、その各々について前処理からの全ての操作を行うものである。

また、標準液における定量下限値試験において“標準液を 5 回繰り返し測定”とは、標準物質を所定の溶媒で希釈し、前処理操作による濃縮倍率を考慮した濃度に調整したものを準備し、それを 5 回、機器で測定することをいう。例えば、前処理操作により 500 倍濃縮（1L の試料を前処理によって 2mL の溶媒とする場合）を行う分析では、目標定量下限値を 0.3 $\mu\text{g/L}$ として、“目標定量下限値に調製した標準液”とは、「 $0.3 \times 500 = 150$ 」として、溶媒 1L あたり標準物質 150 μg が添加されたものをいう。

(7) 添加回収率

精製水や実試料に目的物質の標準液を既知濃度添加した後、その濃度を実際に測定し、測定された濃度(A)が添加した濃度(B)に対して、どの程度の割合であったかを確認する試験により求める(計算式; 回収率(%) = $A / B \times 100$)。

当該試験は、分析時の回収率を測定して、その分析手法の評価検討等に用いる。なお、回収率は添加濃度によって異なってくるため、添加回収試験における標準液添加濃度は、目標定量下限値の3倍程度と指定した。

(8) コンタミネーション

「汚染」のこと。「コンタミ」ともいう。分析操作過程で、目的物質が大気、器材、試薬等から混入し汚染されることをいう。この場合、目的物質が汚染された分上乗せされるために、試料に存在している以上の濃度で検出される。

(9) 高度処理の運転条件

高度処理は、その目的とする用途により目標水質が定められ、高度処理の運転条件を設定する因子となっている。

本調査における高度処理の運転条件の概要は、参考表-3のとおりである。

参考表-3 調査対象高度処理の運転条件概要

方式	調査箇所数	運転条件の概要	備考
急速砂ろ過法	8	上向流式急速砂ろ過	
オゾン処理法	5	オゾン注入率: 0.7 ~ 10mg/L	
活性炭吸着法	2	通水速度: 130m/日 84L/日(生物活性炭)	実験施設
逆浸透膜法	2	低圧逆浸透膜(スパイラル型)	