

平成 11 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 12 年 7 月

建設省河川局

建設省都市局下水道部

- 目 次 -

1 . 調査の目的	1
2 . 調査方針	1
2-1 調査の基本方針	1
2-2 平成 11 年度の調査方針	1
2-3 平成 11 年度の調査スケジュール	3
3 . 調査概要	4
3-1 調査地点	6
3-2 調査対象物質	6
4 . 河川における調査	9
4-1 水質・底質調査	9
4-1.1 調査内容	9
4-1.2 調査結果	13
4-2 流入実態調査	24
4-2.1 調査内容	24
4-2.2 調査結果	25
4-3 通日調査	33
4-3.1 調査内容	33
4-3.2 調査結果	33
4-4 魚類調査	37
4-4.1 調査内容	37
4-4.2 調査結果	38
5 . 下水道における調査	40
5-1 調査内容	40
5-2 調査結果	43
6 . まとめ	47

1．調査の目的

本調査は、動物の生体内に取り込まれた場合に、本来、その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性物質（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、一級河川を対象に全国的な実態の把握を行い、今後の対策検討のための基礎資料とすることを目的としている。

2．調査方針

2-1．調査の基本方針

本調査の基本方針は、以下のとおりとした。

水環境中の内分泌攪乱作用が疑われている物質の実態の把握

内分泌攪乱作用が疑われている物質による水生生物への影響の把握

内分泌攪乱作用が疑われている物質の流域から河川への流入実態の把握

流域における内分泌攪乱作用が疑われている物質の発生源の推定

河川及び下水道における対策の検討

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

2-2．平成 11 年度の調査方針

平成 11 年度調査は、上記の基本方針をふまえ、平成 10 年度に引き続き、一級河川の直轄管理区間（ダム等を含む）の水環境（水質・底質）を対象として、内分泌攪乱物質の実態調査及び魚類（コイ）への影響調査、主な下水処理場への流入下水及び放流水における内分泌攪乱物質の実態調査を行うとともに、平成 11 年度新たに、流域からの河川への流入実態を把握するための調査、水質の日変化を把握するために通日調査を実施した。

調査は、春夏秋冬の 4 期に分けて実施した。春期は魚類調査を目的とし、魚類の生息状況を把握するために水質・底質調査を行った。夏期は平成 10 年度と同様全国の実態調査を目的として調査を実施した。秋期は平成 10 年度実態調査及び夏期調査を考慮して、調査地点を選定して継続的調査を実施するとともに、流入実態調査及び通日調査を実施した。冬期は春期と同じ地点で水質調査を実施した。

春期調査（5～7月実施）

- ・魚類調査は、主要河川 5 水系を中心に平成 10 年度に実施した実態調査結果を考慮して調査地点を選定し、血液中のピテロゲニンの測定及び魚体の観察を行った。
- ・水質・底質調査は、魚類調査を実施する地点において同時に実施した。

夏期調査（7～9月実施）

- ・全国の一級河川の中から代表河川を選定し(16 水系)、縦断的に複数箇所の水質調査を行うとともに、その他の一級河川においては、下流部の代表地点での水質調査を行った。また、全国の主要下水処理場において、流入下水及び放流水の水質調査を行った。
- ・代表河川のうち、主要 12 河川（石狩川、阿武隈川、利根川、荒川、多摩川、綾瀬川、信濃川、庄内川、淀川、太田川、重信川、筑後川）においては、環境庁調査との整合を図る観点から、重点的な水質調査を行った。
- ・平成 10 年度に実施した代表河川 15 水系 20 地点において、底質調査を実施した。

秋期調査（11月～12月実施）

- ・平成10年度及び平成11年度夏期に実施した実態調査結果等を考慮し、調査地点の選定を行い、継続的な水質・底質調査を実施した。
- ・調査対象物質の流入実態を把握するため、選定した区間に流入する、支川、樋管等の水質調査を実施した。
- ・水質の時間変化、日変化を把握するため通日調査を実施した。
- ・全国の主要下水処理場において、流入下水及び放流水の水質調査を行った。

冬期調査（2月実施）

- ・春期調査において実施した地点と同じ地点での水質調査を実施した。

2-3. 平成 11 年度の調査スケジュール

本年度の調査の調査は、以下のスケジュールで実施した。

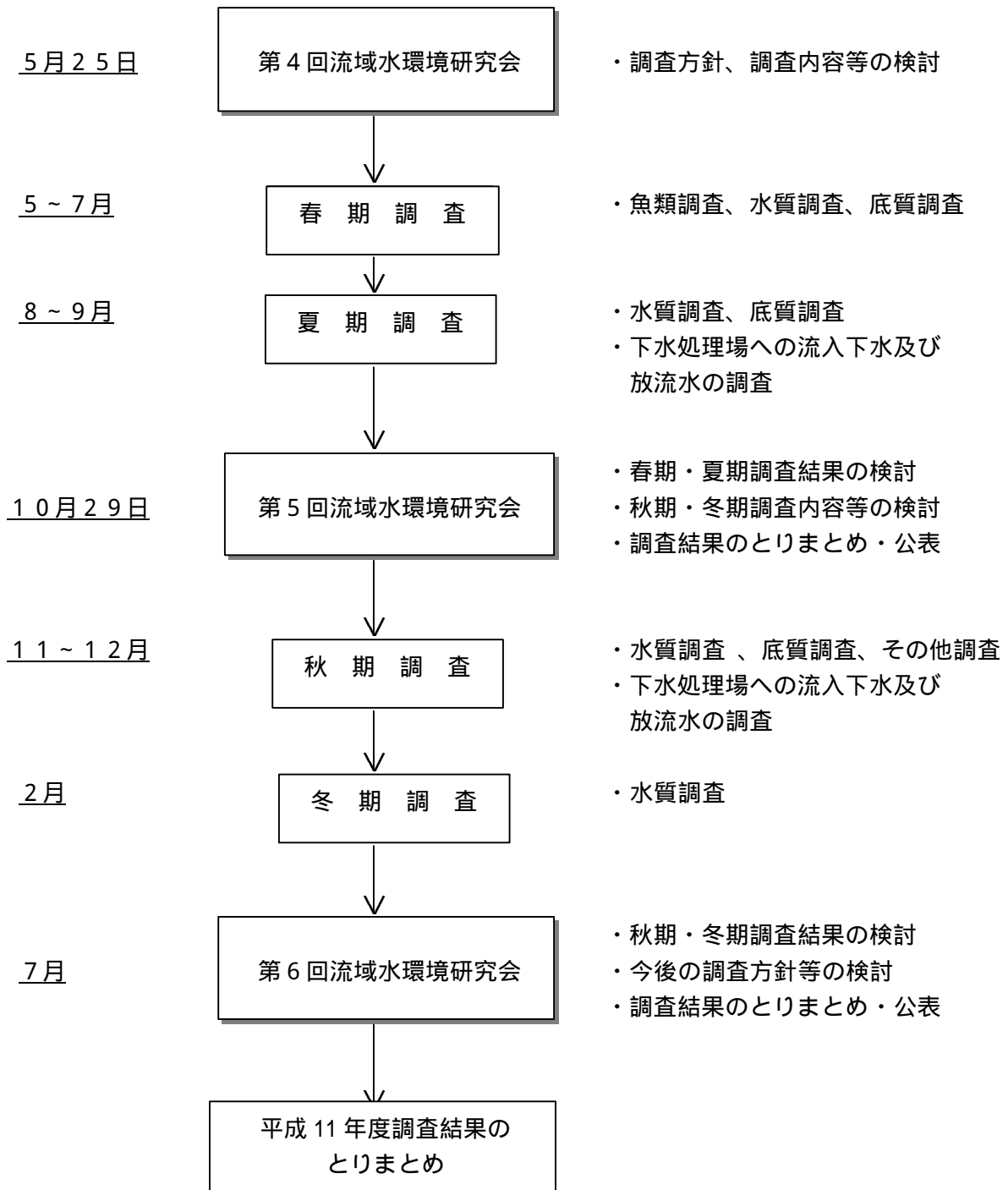


図2 - 1 平成 11 年度調査スケジュール

3. 調査概要

調査の構成は、以下に示すとおりであり、概要を表3 - 1に示す。

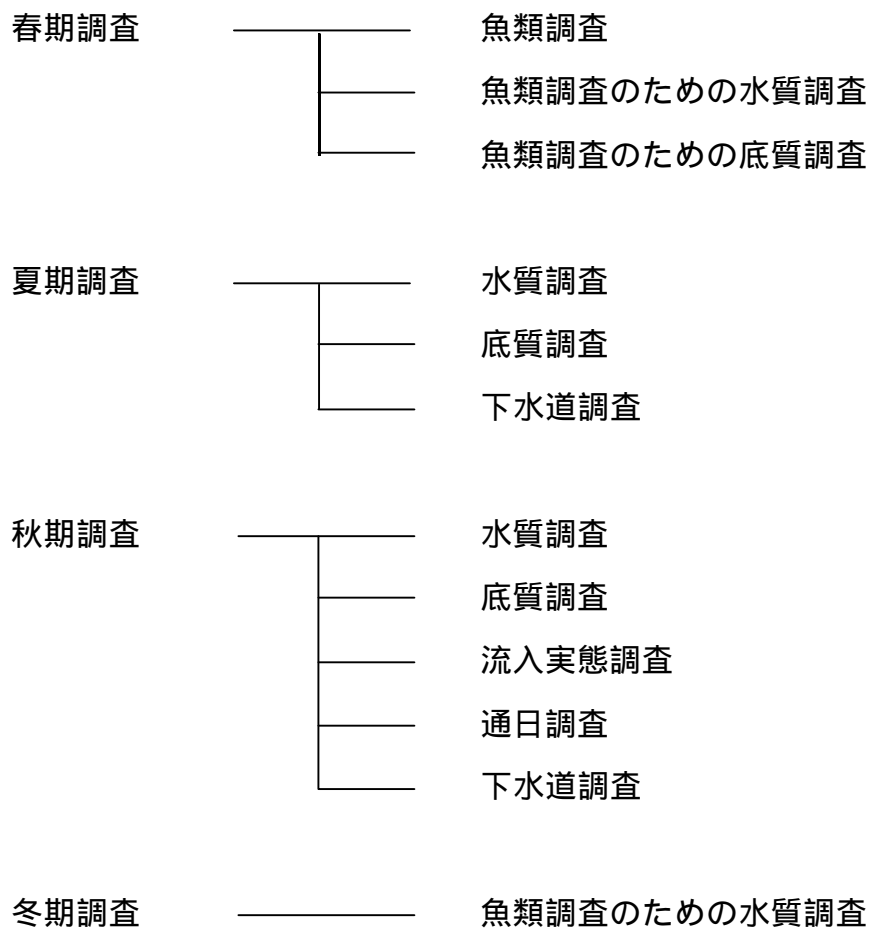


表3 - 1 平成11年度調査の概要

調査時期	調査項目	調査地点	調査内容
春期調査	魚類調査	主要5河川を中心に平成10年度の実態調査結果を考慮して選定 9水系27地点	コイの成魚の雄10尾以上+雌5尾を捕獲し、血液中のピテロゲニンの測定、魚体の観察を実施
	水質調査		平成10年度実態調査における基本調査対象物質より、スチレンの2及び3量体を除いた8物質についての水質分析
	底質調査		水質調査と同様の項目についての底質分析
夏期調査	水質調査	平成10年度後期調査と同地点で実施 109水系261地点	春期調査と同様の項目についての水質分析 主要河川については、上記8物質に加え、追加調査対象物質13物質についての水質分析
	底質調査	平成10年度後期調査と同地点で実施 15水系20地点	水質調査と同様の項目についての底質分析 主要河川については、上記8物質に加え、追加調査対象物質16物質についての底質分析
	下水道調査	主要下水処理場 多摩川 4処理場 淀川 5処理場	平成10年度実態調査における基本調査対象物質より、スチレンの2及び3量体を除いた8物質についての水質分析
秋期調査	水質調査	実態調査結果を考慮し、選定した地点 109水系、140地点	夏期調査における基本調査対象物質8物質についての水質分析 主要河川については、上記8物質に加え、追加調査対象物質13物質及び追加調査対象物質(その2)2物質についての水質分析
	底質調査	実態調査結果を考慮し、選定した地点 主要11河川、11地点	夏期調査における基本調査対象物質8物質に加え、追加調査対象物質16物質及び追加調査対象物質(その2)2物質についての底質分析
	流入実態調査	2水系 (多摩川、淀川)	対象河川の一定区間において、平成10年度、夏期実態調査結果を考慮し選定した物質について、河川へ流入する実態を把握する
	通日調査	1水系 (多摩川)	調査対象物質の水質の時間及び日変化を把握する
	下水道調査	主要下水処理場 多摩川 4処理場 淀川 5処理場	夏期調査における基本調査対象物質8物質についての水質分析
冬期調査	水質調査	春期調査と同地点	春期調査と同様の項目についての水質分析

3-1. 調査地点

調査地点は、表 3 - 2 に示すとおりである。

表 3 - 2 調査地点総括表

	春期調査	夏期調査	秋期調査	冬期調査
水質調査	9 水系 27 地点	109 水系 261 地点	109 水系 140 地点	9 水系 27 地点
底質調査	9 水系 27 地点	15 水系 20 地点	11 河川 11 地点	
流入実態調査			2 水系（多摩川、淀川）	
通日調査			1 水系（多摩川）	
魚類調査	9 水系 27 地点			
下水道調査		2 水系（多摩川、淀川）	2 水系（多摩川、淀川）	

3-2. 調査対象物質

3-2.1 水質調査

1) 基本調査対象物質

平成 10 年度実態調査における基本調査対象物質より、スチレンの 2 及び 3 量体を除いた 8 物質を対象とした。

基本調査対象物質を表 3 - 3 に示す。

表 3 - 3 基本調査対象物質

分類	No	物質名	主な用途
アルキルフェノール類	1	4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール	界面活性剤の原料 / 分解生成物
	2	ニルフェノール	
フタル酸エステル類	3	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤
	4	フタル酸ジフェニル	
	5	フタル酸ジ-n-ブチル	
アジピン酸エステル類	6	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤
ビスフェノールA	7	ビスフェノールA	樹脂の原料
人畜由来ホルモン	8	17 - エストラジオール	-

2)追加調査対象物質

主要 12 河川（石狩川、阿武隈川、利根川、荒川、多摩川、綾瀬川、信濃川、庄内川、淀川、太田川、重信川、筑後川）の代表地点においては、基本調査対象物質に加えて、表 3 - 4 に示す 13 物質を追加調査対象物質とした。秋期調査においては、さらに、表 3 - 5 に示す 2 物質も追加調査対象物質（その 2）とした。

表 3 - 4 追加調査対象物質

No	物質名	主な用途
1	ポリ臭化ビフェニール類（PBBs）	難燃剤
2	アルキルフェノール類（C4～C7）	界面活性剤の原料 / 分解生成物
3	フタル酸ジシロキシル	プラスチックの可塑剤
4	フタル酸ジエチル	プラスチックの可塑剤
5	ベンゾ（a）ピレン	石油等燃焼生成物
6	2,4-ジクロロフェノール	染料中間体
7	ベンゾフェノン	医薬品合成原料、保香剤等
8	4-ニトロトルエン	2,4-ジニトロトルエンなどの中間体
9	オキサロスフィン	（有機塩素系化合物の副生成物）
10	フタル酸ジペンチル	（我が国では生産されていない）
11	フタル酸ジヘキシル	（我が国では生産されていない）
12	フタル酸ジプロピル	（我が国では生産されていない）
13	n-ブチルベンゼン	合成中間体、液晶製造用

表 3 - 5 追加調査対象物質（その 2）

No	物質名	主な用途
1	17-β-エストラジオール	
2	エチニルエストラジオール	合成エストロゲン（ピル）

3-2.2 底質調査

底質の調査対象物質は、水質調査における基本調査対象物質（8 物質）とした。

ただし、主要 11 河川（石狩川、阿武隈川、利根川、荒川、多摩川、綾瀬川、信濃川、庄内川、淀川、重信川、筑後川）の代表地点においては、表 3 - 4 に示す追加調査対象物質、並びにポリ塩化ビフェニール類（PCBs）、トリブチルスズ及びトリフェニルスズも対象とした。秋期調査においては、さらに、表 3 - 5 に示す 2 物質も追加調査対象物質（その 2）とした。

3-2.3 流入実態調査

調査対象物質は、平成 10 年度夏期実態調査結果を考慮し選定したノニルフェノール、ビスフェノール A、17 β -エストラジオール、及びノニルフェノールの分解前の化合物であるノニルフェノールエトキシレートの 4 物質を対象とした。

3-2.4 通日調査

調査対象物質は、平成 10 年度夏期実態調査結果を考慮し選定したノニルフェノール、ビスフェノール A、及び 17 β -エストラジオールの 3 物質を対象とした。

3-2.5 下水道調査

平成 10 年度実態調査における基本調査対象物質より、スチレンの 2 及び 3 量体を除いた 8 物質を対象とした。

4．河川における調査

4-1．水質・底質調査

4-1.1 調査内容

水質調査は、平成 10 年度に引き続き全国一級河川の内分泌攪乱作用が疑われている物質の現状を把握するために、夏期調査においては、平成 10 年度後期調査と同地点で、また、秋期調査においては、平成 10 年度及び平成 11 年度夏期に実施した実態調査結果を考慮して調査地点を選定し、それぞれ水質調査を実施した。調査対象物質は、基本調査対象物質とした。

また、主要 12 河川（石狩川、阿武隈川、利根川、荒川、多摩川、綾瀬川、信濃川、庄内川、淀川、太田川、重信川、筑後川）の代表地点においては、基本調査対象物質に加えて、表 3 - 4 に示す 13 物質を追加調査対象物質として調査した。秋期調査においては、さらに、表 3 - 5 に示す 2 物質も追加調査対象物質（その 2）として調査した。

なお、春期及び冬期調査において魚類調査と同じ地点で、基本調査対象物質についての調査を実施した。

底質調査は、夏期調査においては、平成 10 年度と同じ地点で、また、秋期調査においては、主要 11 河川（石狩川、阿武隈川、利根川、荒川、多摩川、綾瀬川、信濃川、庄内川、淀川、重信川、筑後川）の代表地点においてそれぞれ底質調査を実施した。調査対象物質は、基本調査対象物質とした。

また、主要 11 河川の代表地点においては、基本調査対象物質に加えて、表 3 - 4 に示す 13 物質の追加調査対象物質、並びにポリ塩化ビフェニール類（PCBs）、トリブチルスズ及びトリフェニルスズを調査対象とした。秋期調査においては、さらに、表 3 - 5 に示す 2 物質も追加調査対象物質（その 2）として調査した。

なお、春期調査において魚類調査と同じ地点で、基本調査対象物質についての調査を実施した。

1) 採水・採泥方法

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

2) 分析方法

調査対象物質の分析方法は、環境庁の「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)」に定める方法を原則とした。

表 4 - 1 水質調査分析方法の原理

物質名	試験方法	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)
4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール	固相抽出後、酢酸メチル溶出・濃縮後ヘキサノンに転溶、脱水乾固後、KOH 存在下でエチル化して GC/MS-SIM で測定	0.01
ニルフェノール		0.01
		0.1
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	塩化ナトリウムを加えてヘキサノン抽出後、窒素気流で濃縮、脱水して、GC/MS-SIM で測定	0.2
フタル酸ブチルベンジル		0.2
フタル酸ジ-n-ブチル		0.2
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	塩化ナトリウムを加えてヘキサノン抽出後、窒素気流で濃縮、脱水して、GC/MS-SIM で測定	0.01
ビスフェノール A	オクチルフェノール、ニルフェノールと同時測定	0.01
人畜由来のホルモン 17 β -エストラジオール	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

表 4 - 2 底質調査分析方法の原理

物質名	試験方法	検出下限値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
4-n-オキシルフェノール	メタノール抽出後 NaCl 溶液転溶、ジクロロメタン抽出し乾固後、KOH 存在下でエチル化、ケン化後カラムクロマトグラフで精製し、GC/MS-SIM で測定	1.0
4-t-オキシルフェノール		1.0
ニルフェノール		3.0
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	アセトニトリル抽出後 GPC カラムで精製し、濃縮後 GC/MS-SIM で測定	25
フタル酸ブチルベンジル		10
フタル酸ジ-n-ブチル		25
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	アセトニトリル抽出後 NaCl 溶液に転溶、ヘキサン抽出し、濃縮後カラムクロマトグラフで精製し、GC/MS-SIM で測定	10
ビスフェノール A	オキシルフェノール、ニルフェノールと同時測定	0.2
人畜由来のホルモン 17 β -イストラジオール	メタノール抽出後精製水を加え固相抽出、酢酸エチル・メタノールで溶出後乾固、酸分解後乾固、溶出させ ELISA 法で測定	0.3

3) 精度管理

本調査の対象となる物質は、非常に低濃度であるため、精度管理に細心の注意が必要となる。このため調査の実施に当たっては、下記の精度管理を行った。精度管理の方法を表 4 - 3 に示した。

表 4 - 3 精度管理方法

項目	平成 11 年度
検出下限値	アルキルフェノール類については、環境庁の調査に合わせ検出下限値を変更した。
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 (フタル酸エステル類のみ)	夏期調査の全地点において実施した。
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、夏期及び秋期調査で実施した。
二重測定	比較的高濃度の測定結果の確認及び環境からの汚染の有無を確認するため、一定の濃度を設定し、この濃度を超えた試料について二重測定を実施した。

4)測定値の表記

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

ND：検出下限値未満

5)実施機関

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

調査の実施は建設省の各地方建設局単位で行い、採水及び分析は、各地方建設局から民間の採水及び分析機関へ委託した。

4-1.2 調査結果

1) 水質調査

基本調査対象物質の測定結果

全国の一級河川 109 水系（夏期 261 地点、秋期 140 地点）において、実施した水質調査による基本調査対象物質（8 物質）の測定結果を、表 4 - 4 ~ 4 - 7 と図 4 - 1 ~ 4 - 3 に示す。

a. 全国の測定結果

調査地点全体での測定結果は、表 4 - 4 に示すとおりである。

平成 10 年度、前期・後期調査及び夏期・秋期調査を比較して、調査対象物質毎の濃度範囲や検出地点数の傾向は、概ね同様の結果となっている。

調査対象物質の中では、ビスフェノール A が 4 割程度の調査地点で検出され、これらに次いでフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ノニルフェノールの検出が多くみられた。

一方、4-t-オクチルフェノールが、検出下限値が下がったこともあり、平成 10 年度より多く検出されていた。

また、人畜由来ホルモンの 17 -エストラジオールは平成 10 年度に引き続き 7 割を超える地点で検出された。

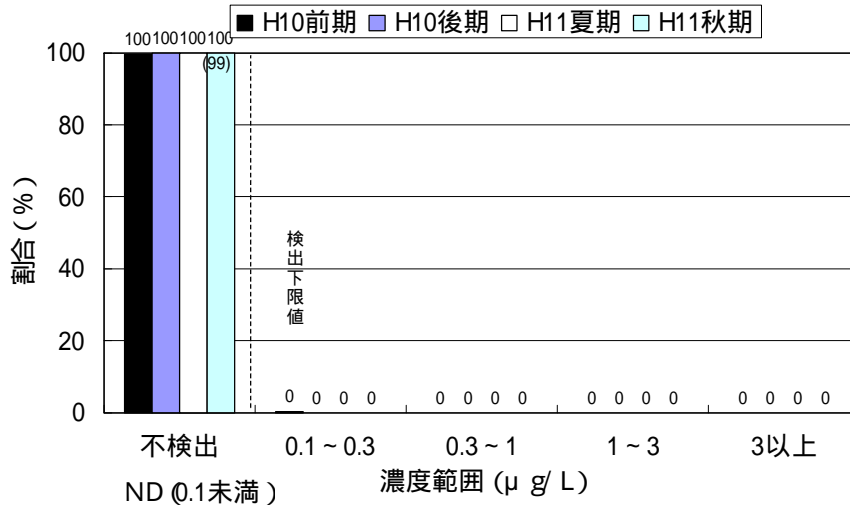
b. 水系別の測定結果

全国 109 水系別の調査対象物質の測定結果は、表 4 - 5 に示すとおりであり、水系別にみても、全国の測定結果と同様の傾向となっている。

c. 代表河川 16 水系の測定結果

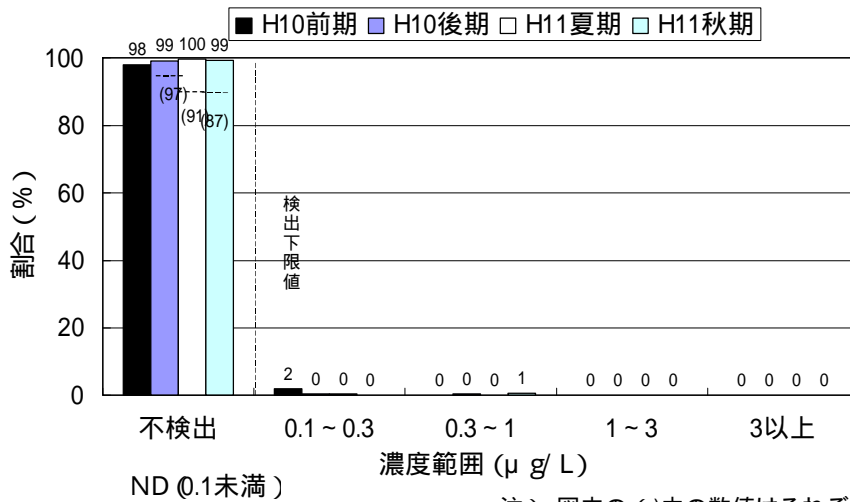
代表河川 16 水系において検出下限値以上が測定された地点は表 4 - 6、4 - 7 に示すとおりである。

4-n-オクチルフェノール



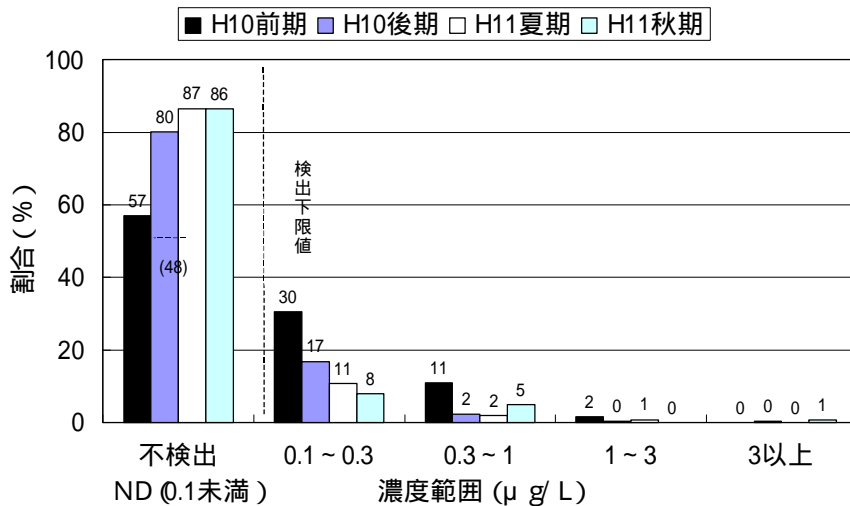
注) 図中の () 内の数値は秋期検出下限値(0.01)未満の割合

4-t-オクチルフェノール



注) 図中の () 内の数値はそれぞれ後期検出下限値(0.03)未満及び夏期・秋期検出下限値(0.01)未満の割合

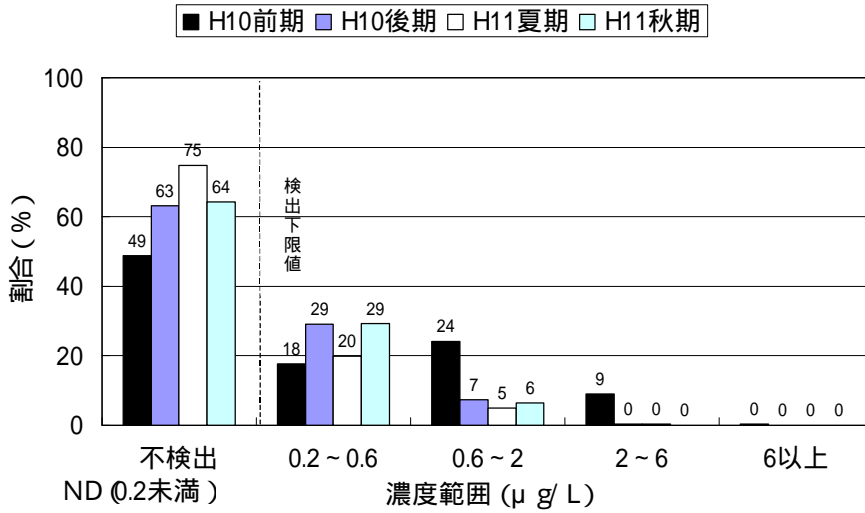
ニルフェノール



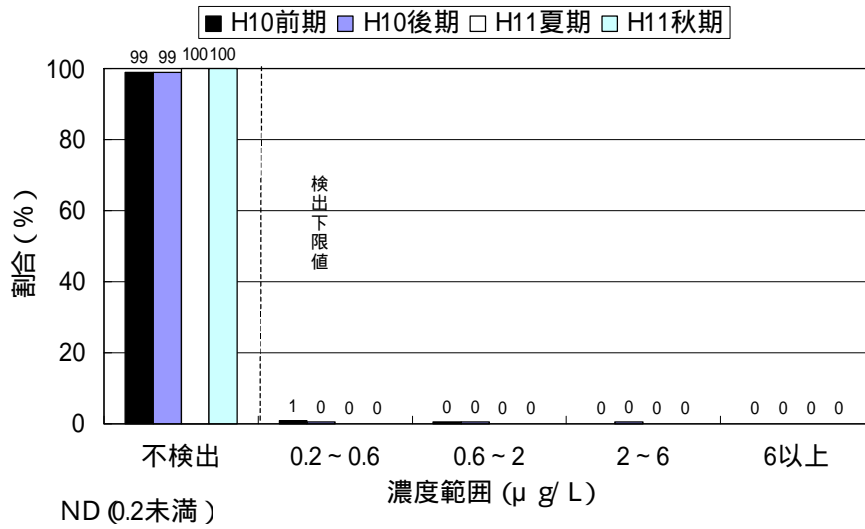
注) 図中の () 内の数値は後期検出下限値(0.03)未満の割合

図 4 - 1 調査対象物質別測定結果 (基本調査対象物質)

フタル酸ジ^o-2-エチルヘキシル



フタル酸ブチルベンジル



フタル酸ジⁿ-ブチル

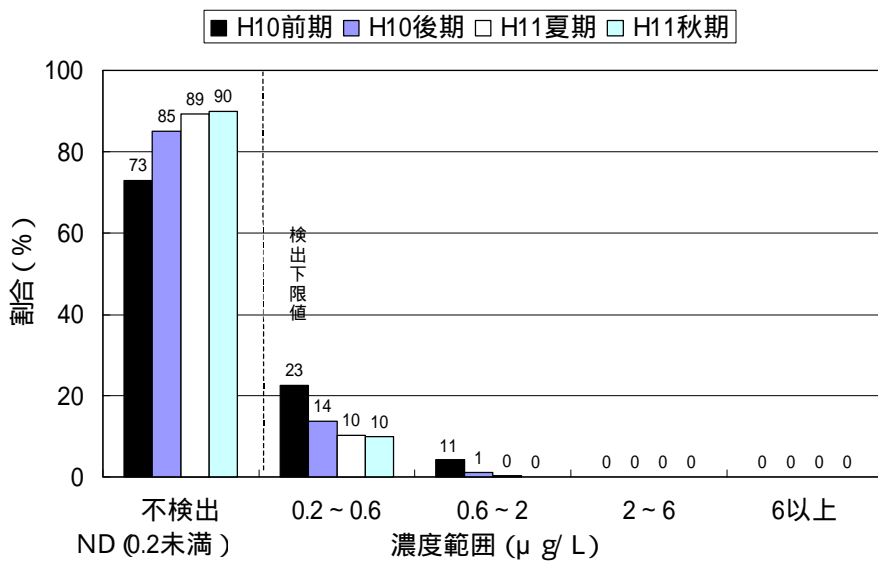
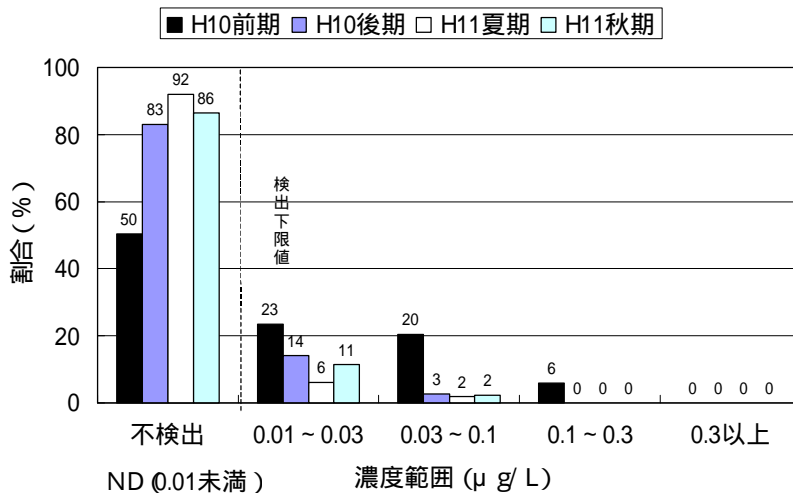
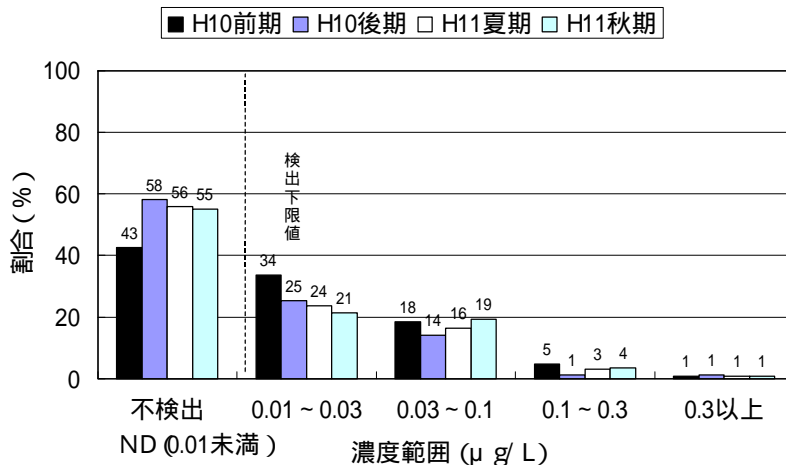


図4-2 調査対象物質別測定結果 (基本調査対象物質)

アジピン酸ジエチルヘキシル



ビスフェノールA



17 - エストラジオール

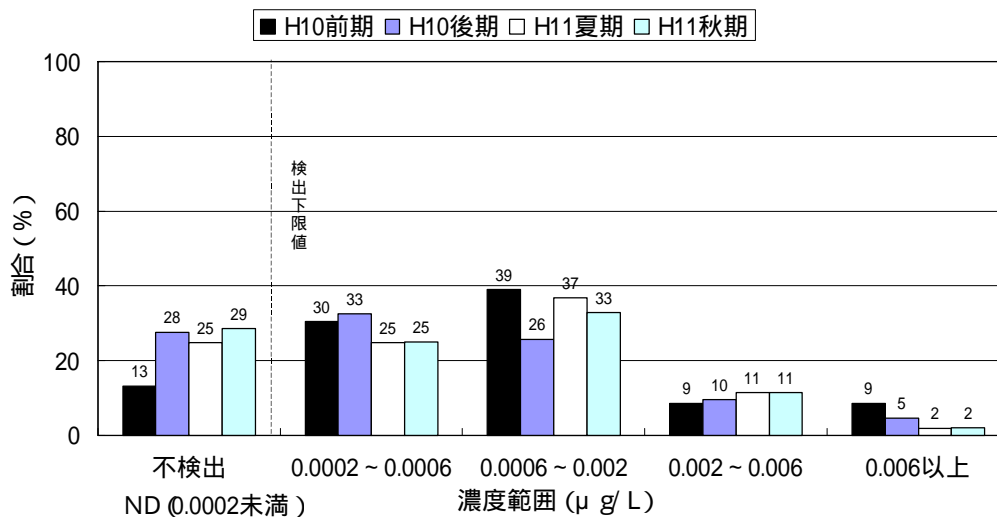


図 4 - 3 調査対象物質別測定結果 (基本調査対象物質)

表 4 - 4 河川・ダムにおける基本調査対象物質の測定結果

物質名	濃度範囲(μg/L)				検出地点数/調査地点数			
	平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期
1 4-n-オクチフェノール 4-t-オクチフェノール 4-n-オクチフェノール 4-t-オクチフェノール	ND(0.1未満) ~0.1	ND(0.03未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ~0.03	1/256 (0.4%)	0/261 (0%)	0/261 (0%)	1/140 (0.7%) 〔0/140〕 (0%)
	ND(0.1未満) ~0.1	ND(0.03未満) ~0.7	ND(0.01未満) ~0.24	ND(0.01未満) ~0.48	5/256 (2%)	〔2/261〕 (0.8%)	〔1/261〕 (0.4%)	〔1/140〕 (0.7%)
	ND(0.1未満) ~0.1	ND(0.03未満) ~0.7	ND(0.01未満) ~0.24	ND(0.01未満) ~0.48	6/256 (2.3%)	〔2/261〕 (0.8%)	〔1/261〕 (0.4%)	〔1/140〕 (0.7%)
2 ニルフェノール	ND(0.1未満) ~1.9	ND(0.03未満) ~3.0	ND(0.1未満) ~2.0	ND(0.1未満) ~3.3	110/256 (43%)	〔135/261〕 (51.7%) 〔52/261〕 (19.9%)	35/261 (13.4%)	19/140 (13.6%)
3 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(0.2未満) ~9.4	ND(0.2未満) ~4.8	ND(0.2未満) ~2.4	ND(0.2未満) ~1.3	131/256 (51.2%)	96/261 (36.8%)	66/261 (25.3%)	50/140 (35.7%)
4 フタル酸ブチルベンジル	ND(0.2未満) ~1.0	ND(0.2未満) ~3.1	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	3/256 (1.2%)	3/261 (1.1%)	0/261 (0%)	0/140 (0%)
5 フタル酸ジ-n-ブチル	ND(0.2未満) ~1.3	ND(0.2未満) ~0.8	ND(0.2未満) ~0.6	ND(0.2未満) ~0.4	69/256 (27.0%)	39/261 (14.9%)	28/261 (10.7%)	14/140 (10.0%)
6 アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(0.01未満) ~0.16	ND(0.01未満) ~0.05	ND(0.01未満) ~0.05	ND(0.01未満) ~0.03	127/256 (49.6%)	44/261 (16.9%)	21/261 (8.0%)	18/140 (12.9%)
7 ビスフェノールA	ND(0.01未満) ~1.4	ND(0.01未満) ~1.3	ND(0.01未満) ~0.64	ND(0.01未満) ~0.65	147/256 (57.4%)	109/261 (41.8%)	115/261 (44.1%)	63/140 (45.0%)
7物質のいずれかの検出	-	-	-	-	245/256 (95.7%)	〔217/261〕 (83.1%) 〔191/261〕 (73.2%)	〔167/261〕 (64.0%) 〔166/261〕 (63.6%)	〔94/140〕 (67.1%) 〔93/140〕 (66.4%)
8 17-イストラジオール	ND(0.0002未満) ~0.027	ND(0.0002未満) ~0.024	ND(0.0002未満) ~0.0098	ND(0.0002未満) ~0.013	222/256 (86.7%)	189/261 (72.4%)	196/261 (75.1%)	100/140 (71.4%)

- ・ND：検出下限値未満
- ・濃度範囲における()は検出下限値、検出地点数/調査地点数における()は検出割合を示す。
- ・4-n-オクチフェノールについては、秋期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期の検出下限値でみた検出地点数を〔 〕により併記した。
- ・4-t-オクチフェノールについては、後期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期の検出下限値でみた検出地点数を〔 〕により併記した。
- ・ニルフェノールについては、後期検出下限値だけが前期、夏期及び秋期と異なるため、後期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出地点数を〔 〕により併記した。

表 4 - 5 水系（109水系）別の測定結果

			4-n- オク チルフェノ ール	ノニルフェノ ール	フタル酸 ジ -2-エ チルキシル	フタル酸 ブチルハ ンジル	フタル酸 シ -n- ブチル	アジピン 酸ジ - 2-エチルハ キシル	ビスフェノ ール A	7物質の いずれか の検出	17 - エストラジ オール
	4-n- オク チルフェノ ール	4-t- オク チルフェノ ール	4-t- オク チルフェノ ール								
平成10年 前期	1/109	3/109	4/109	55/109	57/109	3/109	24/109	69/109	66/109	102/109	93/109
平成10年 後期	0/109	4/109 [1/109]	4/109 [1/109]	64/109 [24/109]	39/109	2/109	13/109	29/109	46/109	91/109 [75/109]	70/109
平成11年 夏期	0/109	14/109 [1/109]	14/109 [1/109]	22/109	39/109	0/109	18/109	20/109	42/109	75/109 [75/109]	82/109
平成11年 秋期	1/109	11/109 [1/109]	12/109 [1/109]	12/109	37/109	0/109	13/109	16/109	42/109	71/109 [70/109]	72/109

- ・ 検出下限値以上の地点が確認された水系数 / 調査水系数
- ・ 4-t-オクチルフェノールについては、後期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出水基数の後に、前期の検出下限値でみた検出水基数を [] により併記した。
- ・ ノニルフェノールについては、後期検出下限値だけが前期及び夏期と異なるため、後期の検出下限値でみた検出水基数の後に、前期及び夏期の検出下限値でみた検出水基数を [] により併記した。

表 4 - 6 代表河川 16 水系別の測定結果 (1)

水系名	4-n-オクチルフェノール	4-t-オクチルフェノール	4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール	ニルフェノール	フタル酸ジ-2- エチルヘキシル	フタル酸ブチル ベンジル	フタル酸ジ-n- ブチル	アジピンスルホン酸 ジ-2-エチル ヘキシル	ビスフェノール A	7物質のい ずれかの検 出	17-エスト ラール
	石狩川 (18地点 秋1)	1/18 0/18 0/18 0/1	0/18 0/18 0/18 0/1	1/18 0/18 0/18 0/1	13/18 6/18[1/18] 0/18 0/1	2/18 5/18 2/18 0/1	0/18 0/18 0/18 0/1	0/18 0/18 2/18 0/1	2/18 6/18 0/18 0/1	6/18 5/18 7/18 0/1	16/18 11/18 9/18 0/1
阿武隈川 (7地点秋 4)	0/7 0/7 0/7 0/4	1/7 0/7 0/7 2/4[0/4]	1/7 0/7 0/7 2/4[0/4]	7/7 4/7[3/7] 2/7 0/4	1/7 3/7 2/7 4/4	0/7 0/7 0/7 0/4	5/7 0/7 0/7 0/4	1/7 1/7 0/7 0/4	3/7 4/7 4/7 4/4	7/7 5/7 4/7 4/4	7/7 5/7 6/7 4/4
利根川 (51地点秋 9)	0/51 0/51 0/9	3/51 4/51[2/51] 7/51[1/51] 4/9[1/9]	3/51 4/51[2/51] 7/51[1/51] 4/9[1/9]	3/51 24/51[12/51] 10/51 3/9	49/51 35/51 5/51 4/9	0/51 0/51 0/51 0/9	27/51 17/51 2/51 0/9	9/51 3/51 0/51 0/9	27/51 27/51 28/51 8/9	51/51 45/51 31/51 8/9	49/51 44/51 44/51 9/9
荒川 (12地点秋 3)	0/12 0/12 0/12 0/3	0/12 0/12 0/12 0/3	0/12 0/12 0/12 0/3	7/12 6/12[1/12] 1/12 0/3	7/12 7/12 0/12 0/3	0/12 0/12 0/12 0/3	0/12 6/12 0/12 0/3	11/12 1/12 0/12 0/3	4/12 3/12 9/12 2/3	12/12 10/12 9/12 2/3	11/12 12/12 11/12 3/3
久慈川 (2地点秋 1)	0/2 0/2 0/2 0/1	0/2 0/2 0/2 0/1	0/2 0/2 0/2 0/1	0/2 0/2 0/2 0/1	2/2 0/2 0/2 0/1	0/2 0/2 0/2 0/1	0/2 0/2 0/2 0/1	0/2 0/2 0/2 0/1	1/2 0/2 0/2 1/1	2/2 2/2 0/2 1/1	2/2 2/2 2/2 1/1
那珂川 (3地点秋 1)	0/3 0/3 0/3 0/1	0/3 0/3 1/3[0/3] 0/1	0/3 0/3 1/3[0/3] 0/1	0/3 1/3[0/3] 1/3 0/1	3/3 3/3 0/3 0/1	0/3 0/3 0/3 0/1	2/3 1/3 0/3 0/1	0/3 0/3 0/3 0/1	0/3 1/3 1/3 1/1	3/3 3/3 1/3 1/1	2/3 3/3 3/3 0/1
多摩川 (前6後7夏 7秋4)	0/6 0/7 0/7 0/4	0/6 2/7[0/7] 3/7[0/7] 0/4	0/6 2/7[0/7] 3/7[0/7] 0/4	5/6 6/7[5/7] 2/7 0/4	3/6 0/7 0/7 0/4	0/6 0/7 0/7 0/4	2/6 2/7 0/7 0/4	2/6 0/7 0/7 0/4	6/6 7/7 6/7 2/4	6/6 7/7 6/7 2/4	6/6 7/7 7/7 3/4
鶴見川 (1地点)	0/1 0/1 0/1 0/1	0/1 0/1 1/1[0/1] 1/1[0/1]	0/1 0/1 1/1[0/1] 1/1[0/1]	1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 0/1 0/1 1/1	0/1 0/1 0/1 0/1	0/1 0/1 0/1 0/1	1/1 0/1 0/1 0/1	1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1
相模川 (1地点)	0/1 0/1 0/1 0/1	0/1 0/1 1/1[0/1] 0/1	0/1 0/1 1/1[0/1] 0/1	1/1 1/1 1/1 0/1	1/1 0/1 0/1 1/1	0/1 0/1 0/1 0/1	0/1 0/1 0/1 0/1	0/1 0/1 0/1 0/1	1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1	1/1 1/1 1/1 1/1
富士川 (5地点秋 1)	0/5 0/5 0/5 0/1	0/5 0/5 0/5 0/1	0/5 0/5 0/5 0/1	0/5 1/5[0/5] 0/5 0/1	3/5 3/3 0/5 0/1	0/5 0/5 0/5 0/1	1/5 1/5 0/5 0/1	0/5 0/5 0/5 0/1	4/5 1/5 2/5 0/1	4/5 3/5 2/5 0/1	4/5 5/5 5/5 0/1
信濃川 (4地点秋 3)	0/4 0/4 0/4 0/3	0/4 0/4 2/4[0/4] 0/3	0/4 0/4 2/4[0/4] 0/3	4/4 4/4[3/4] 2/4 0/3	3/4 2/4 0/4 0/3	0/4 0/4 0/4 0/3	0/4 0/4 1/4 0/3	3/4 0/4 1/4 0/3	4/4 3/4 4/4 3/3	4/4 4/4 4/4 3/3	4/4 4/4 2/4 3/3
庄内川 (2地点)	0/2 0/2 0/2 0/2	1/2 0/2 1/2[0/2] 1/2[0/2]	1/2 0/2 1/2[0/2] 1/2[0/2]	2/2 1/2[0/2] 1/2 1/2	0/2 1/2 0/2 1/2	0/2 0/2 0/2 0/2	0/2 1/2 0/2 0/2	2/2 1/2 0/2 0/2	2/2 2/2 1/2 1/2	2/2 2/2 1/2 1/2	2/2 2/2 2/2 2/2
淀川 (前19後21 夏21秋10)	0/19 0/21 0/21 1/10	0/19 1/21[0/21] 0/21 4/10[0/10]	0/19 1/21[0/21] 0/21 5/10[0/10]	18/19 19/21[9/21] 2/21 6/10	2/19 0/21 7/21 7/10	0/19 0/21 0/21 0/10	0/19 0/21 0/21 2/10	12/19 4/21 0/21 3/10	15/19 11/21 10/21 7/10	19/19 21/21[15/21] 11/21 9/10	19/19 19/21 17/21 10/10
太田川 (9地点秋 1)	0/9 0/9 0/9 0/1	0/9 0/9 0/9 0/1	0/9 0/9 0/9 0/1	0/9 1/9[0/9] 0/9 0/1	0/9 0/9 6/9 0/1	0/9 0/9 0/9 0/1	8/9 1/9 0/9 0/1	8/9 3/9 0/9 0/1	9/9 3/9 8/9 1/1	9/9 6/9 9/9 1/1	3/9 4/9 1/9 1/1
重信川 (4地点秋 1)	0/4 0/4 0/4 0/1	0/4 0/4 0/4 1/1[0/1]	0/4 0/4 0/4 1/1[0/1]	2/4 4/4[2/4] 1/4 1/1	4/4 0/4 4/4 1/1	0/4 0/4 0/4 0/1	4/4 2/4 4/4 1/1	4/4 0/4 0/4 1/1	2/4 3/4 3/4 1/1	4/4 4/4[3/4] 4/4 1/1	2/4 4/4 2/4 1/1
筑後川 (前3後5夏 5秋2)	0/3 0/5 0/5 0/2	0/3 0/5 0/5 0/2	0/3 0/5 0/5 0/2	0/3 1/5[0/5] 0/5 0/2	1/3 4/5 4/5 2/2	0/3 0/5 0/4 0/2	0/3 0/5 0/5 0/2	3/3 1/5 0/5 0/2	1/3 0/5 0/5 0/2	3/3 5/5[4/5] 4/5 2/2	3/3 2/5 1/5 2/2

- ・ 検出下限値以上の値が確認された地点数 / 調査地点数
- ・ 網掛けの部分は、4回の調査において全て検出された水系
- ・ 4-t-オクチルフェノールについては、後期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期の検出下限値でみた検出地点数を [] により併記した。
- ・ ニルフェノールについては、後期検出下限値だけが前期、夏期及び秋期と異なるため、後期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出地点数を [] により併記した。

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

表 4 - 7 代表河川 16 水系別の測定結果 (2)

	4-n- オクチル フェノール	4-t- オクチルフェノ ール	4-n- オクチルフェノール 4-t- オクチルフェノール	ニルフェノール	フタル酸ジ-2- エチルキシル	フタル酸ブチル ベンジール	フタル酸ジ- n-ブチル	アジピソ酸 ジ-2-エチルハ キシル	ビスフェノールA	7物質のいずれかの 検出	17- エスト ジオール
代表16水系の合計	1/147 0/152 0/152 1/45	5/147 7/152[2/152] 16/152[1/152] 13/45[1/45]	6/147 7/152[2/152] 16/152[1/152] 14/45[1/45]	63/147 80/152[38/152] 24/152 12/45	82/147 63/152 30/152 21/45	0/147 0/152 0/152 0/45	49/147 33/152 9/152 3/45	58/147 20/152 2/152 5/45	86/147 72/152 85/152 34/45	144/147 130/152[122/152] 97/152 37/45	133/147 129/152 122/152 42/45
その他の水系 93水系 (109地点) (秋期のみ95地点)	0/109 0/109 0/109 0/95	0/109 1/109[0/109] 8/109[0/109] 5/95[0/95]	0/109 1/109[0/109] 8/109[0/109] 5/95[0/95]	47/109 55/109[14/109] 11/109 7/95	49/109 33/109 36/109 29/95	3/109 3/109 0/109 0/95	20/109 6/109 19/109 11/95	69/109 24/109 19/109 13/95	61/109 37/109 30/109 30/95	101/109 87/109[69/109] 69/109 58/95[57/95]	89/109 61/109 74/109 59/95

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

- ・ 検出下限値以上の値が確認された地点数 / 調査地点数
- ・ 4-t- オクチルフェノールについては、後期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期の検出下限値でみた検出地点数を [] により併記した。
- ・ ニルフェノールについては、後期検出下限値だけが前期、夏期及び秋期と異なるため、後期の検出下限値でみた検出地点数の後に、前期、夏期及び秋期の検出下限値でみた検出地点数を [] により併記した。

追加調査対象物質の測定結果

主要 1 2 河川において実施した水質調査による追加調査対象物質の測定結果を、表 4 - 8 に示す。

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、2,4-ジクロロフェノール、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエンがそれぞれ検出され、平成 10 年度に検出された物質は、11 年度においてもほぼ同様に検出された。

また、秋期調査で追加された 2 物質については、17 - エストラジオールが 4 地点、エチニルエストラジオールが 2 地点でそれぞれ検出された。

表 4 - 8 追加調査対象物質の測定結果

物質名	濃度範囲(μg/L)				検出地点数 / 調査地点数			
	平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成10 年 前期	平成10 年 後期	平成11 年 夏期	平成11 年 秋期
4-t-ブチルフェノール	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ~ 0.01	ND(0.01未満) ~ 0.03	ND(0.01未満) ~ 0.04	0/5	1/5	2/12	2/12
4-n-ペンチルフェノール	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ~ 0.03	0/5	0/5	0/12	2/12
4-n-ヘキシルフェノール	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ~ 0.01	0/5	0/5	0/12	1/12
4-n-ヘプチルフェノール	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
フタル酸ジエチル	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
フタル酸ジプロピル	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
フタル酸ジペンチル	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
フタル酸ジヘキシル	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
フタル酸ジシクロヘキシル	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	ND(0.2未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
ベンゾ(a)ピレン	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
2,4-ジクロロフェノール	ND(0.01未満) ~ 0.01	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ~ 0.05	ND(0.01未満) ~ 0.07	1/5	0/5	2/12	2/12
ベンゾフェノン	ND(0.01未満) ~ 0.01	ND(0.01未満) ~ 0.02	ND(0.01未満) ~ 0.84	ND(0.01未満) ~ 0.15	2/5	3/5	3/12	3/12
4-ニトロトルエン	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満) ~ 0.01	0/5	0/5	0/12	1/12
オクタクロスチン	ND(0.03未満)	ND(0.03未満)	ND(0.03未満)	ND(0.03未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
n-ブチルベンゼン	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	ND(0.01未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
ポリ臭化ビフェニル類	ND(0.03未満)	ND(0.03未満)	ND(0.03未満)	ND(0.03未満)	0/5	0/5	0/12	0/12
17 - エストラジオール	-	-	-	ND(0.0001未満) ~ 0.0055	-	-	-	4/12
エチニルエストラジオール	-	-	-	ND(0.0001未満) ~ 0.0009	-	-	-	2/12

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

2)底質調査

一級河川15水系（夏期20地点、秋期11地点）において、実施した底質調査の測定結果は表4-9、4-10に示すとおりである。

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

基本調査対象物質の測定結果

調査地点全体での測定結果は、表4-9に示すとおりである。

調査対象物質の中では、ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ビスフェノールAが多くの地点で検出されるなど、平成10年度の底質調査と同様の傾向を示した。

また、水質調査と比較して調査地点は少ないものの、水質調査と同様の物質について検出されており、これらの物質が底質中にも同様に存在していることがあらためて確認された。

表4-9 底質調査における基本調査対象物質の測定結果

物質名	濃度範囲(μg/kg)			検出地点数 / 調査地点数		
	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期
4-n- オキシルフェノール	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/20 (0%)	0/20 (0%)	0/11 (0%)
4-t- オキシルフェノール	ND(1未満) ~ 21	ND(1未満) ~ 91	ND(1未満) ~ 67	5/20 (25%)	6/20 (30%)	3/11 (27%)
4-n-オキシルフェノール 4-t-オキシルフェノール	ND(1未満) ~ 21	ND(1未満) ~ 91	ND(1未満) ~ 67	5/20 (25%)	6/20 (30%)	3/11 (27%)
ニルフェノール	ND(3未満) ~ 880	ND(3未満) ~ 2700	ND(3未満) ~ 1400	18/20 (90%)	16/20 (80%)	9/11 (82%)
フタル酸ジ ⁺ -2-エチルヘキシル	ND(25未満) ~ 3400	ND(25未満) ~ 2900	ND(25未満) ~ 700	19/20 (95%)	17/20 (85%)	8/11 (73%)
フタル酸 ⁺ 3-ヒルペンソール	ND(10未満) ~ 14	ND(10未満) ~ 30	ND(10未満)	4/20 (20%)	1/20 (5%)	0/11 (0%)
フタル酸 ⁺ -n-ブ ⁺ 3-ヒル	ND(25未満) ~ 100	ND(25未満) ~ 110	ND(25未満) ~ 40	6/20 (30%)	4/20 (20%)	2/11 (18%)
アジ ⁺ ピ ⁺ ン酸ジ-2-エチルヘキシル	ND(10未満) ~ 10	ND(10未満)	ND(10未満)	1/20 (5%)	0/20 (0%)	0/11 (0%)
ビスフェノールA	ND(0.2未満) ~ 11	ND(0.2未満) ~ 89	ND(0.2未満) ~ 26	19/20 (95%)	17/20 (85%)	9/11 (82%)
17-イストラジ ⁺ オール	ND(0.3未満) ~ 1.3	ND(0.3未満) ~ 1.0	ND(0.3未満) ~ 1.2	11/20 (55%)	5/20 (25%)	5/11 (45%)

・ND：検出下限値未満

・濃度範囲における()は検出下限値、検出地点数 / 調査地点数における()は検出割合を示す。

追加調査対象物質の測定結果

主要 11 河川において実施した追加調査対象物質の測定結果は、表 4 - 10 に示すとおりである。

調査対象物質の中では、4-t-ブチルフェノール、フタル酸ジエチル、ベンゾ(a)ピレン、ベンゾフェノン、4-ニトロトルエン及びポリ塩化ビフェニール類 (PCBs) の 6 物質が検出され、平成 10 年度とほぼ同様の結果であった。また、秋期調査で追加された 2 物質については、17 - エストラジオールが 2 地点、エチルエストラジオールが 1 地点でそれぞれ検出された。

表 4 - 10 底質調査における追加調査対象物質の測定結果

物質名	濃度範囲 (µg/kg)			検出地点数 / 調査地点数		
	平成10年後期	平成11年夏期	平成11年秋期	平成10年後期	平成11年夏期	平成11年秋期
4-t-ブチルフェノール	ND(1未満) ~ 1.4	ND(1未満) ~ 4.2	ND(1未満) ~ 2.4	1/5	2/11	2/11
4-n-ヘキシルフェノール	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/5	0/11	0/11
4-n-オクチルフェノール	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/5	0/11	0/11
4-n-ヘキシルフェノール	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/5	0/11	0/11
フタル酸ジエチル	ND(10未満)	ND(10未満)	ND(10未満) ~ 18	0/5	0/11	1/11
フタル酸ジプロピル	ND(10未満)	ND(10未満)	ND(10未満)	0/5	0/11	0/11
フタル酸ジペンチル	ND(10未満)	ND(10未満)	ND(10未満)	0/5	0/11	0/11
フタル酸ジヘキシル	ND(10未満)	ND(10未満)	ND(10未満)	0/5	0/11	0/11
フタル酸ジシクロヘキシル	ND(10未満)	ND(10未満)	ND(10未満)	0/5	0/11	0/11
ベンゾ(a)ピレン	ND(1未満) ~ 39	ND(1未満) ~ 27	ND(1未満) ~ 170	4/5	6/11	5/11
2,4-ジクロロフェノール	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/5	0/11	0/11
ベンゾフェノン	ND(1未満) ~ 4.8	ND(1未満) ~ 4.0	ND(1未満) ~ 7.8	1/5	3/11	2/11
4-ニトロトルエン	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満) ~ 3.5	0/5	0/11	1/11
オクタクロシリン	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/5	0/11	0/11
n-ブチルベンゼン	ND(1未満)	ND(1未満)	ND(1未満)	0/5	0/11	0/11
トリブチルスズ	ND(0.1未満) ~ 0.4	ND(0.1未満) ~ 2.6	ND(0.1未満)	4/5	1/11	0/11
トリフェニルスズ	ND(0.1未満)	ND(0.1未満)	ND(0.1未満)	0/5	0/11	0/11
ポリ塩化ビフェニール類	ND(1未満) ~ 3.7	ND(1未満) ~ 13	ND(1未満) ~ 2.2	3/5	4/11	3/11
ポリ臭化ビフェニール類	ND(5未満)	ND(5未満)	ND(5未満)	0/5	0/11	0/11
17 - エストラジオール	-	-	ND(0.01未満) ~ 3.0	-	-	2/11
エチルエストラジオール	-	-	ND(0.01未満) ~ 0.17	-	-	1/11

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

4-2 流入実態調査

4-2.1 調査内容

平成 10 年度調査で検出された調査対象物質の河川での実態を把握するとともに河川における物質収支を検討した。対象河川の一定区間に流入する支川等の水質及び流量を環境庁と連携して測定することにより、本川に対する負荷量を把握するとともに、それぞれの流域における土地利用状況（工場、事業所、農地等）を調査した。

対象河川は、平成 10 年度および平成 11 年度夏期調査において縦断方向の調査を実施した代表河川のうち、内分泌攪乱作用が疑われている物質の検出状況、流域の状況等を考慮して、多摩川及び淀川を選定した。

調査対象物質は、ノニルフェノール、ノニルフェノールエトキシレート、ビスフェノールA、及び17-エストラジオールとした。

調査結果は、下水道調査及び環境庁が同時に実施した流入支川等の水質調査の結果を合わせて取りまとめることとした。

1)採水方法

各調査地点において6時間毎に4回採水し、試料を混合して1検体とした。本川の調査地点においては、左岸、右岸及び中央の各地点でそれぞれ採水・混合し、各地点ごとに1検体とした。

2)分析方法

調査対象物質の分析方法は、環境庁の「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)」に定める方法を原則とした。

ただし、ノニルフェノールエトキシレートについては、表4-11に示す方法により行った。

表4-11 ノニルフェノールエトキシレートの分析方法の原理

物質名	試験方法	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)
ノニルフェノールエトキシレート	固相抽出後メタノール溶出し、HPLC-FLDで測定	0.1

4-2.2 調査結果

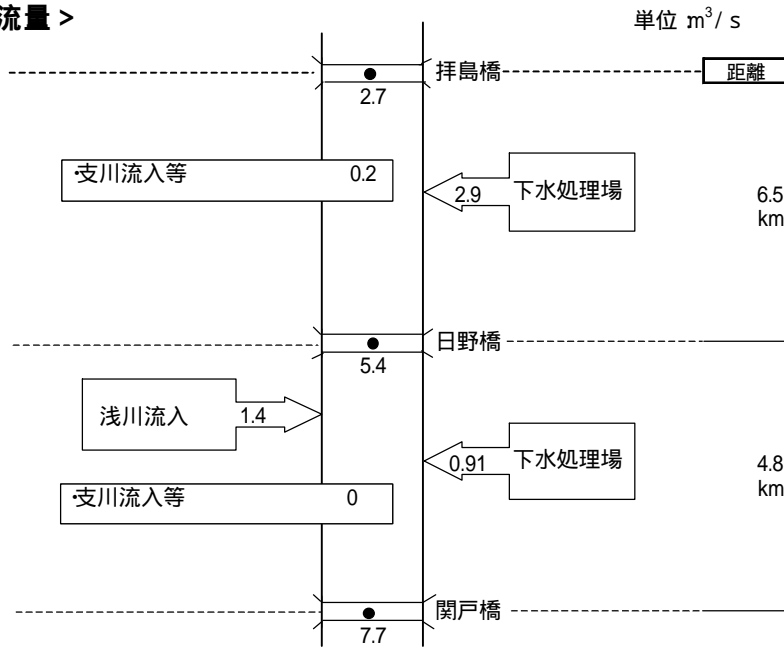
測定結果は、図4-4～4-9に示すとおりである。なお、環境庁が実施した流入支川の調査についてはデータの精査が終了しておらず、解析に含めることができなかったため、データの確定を待ってさらに検討を進めることが必要である。

以下に、現時点における調査結果とその考察を示すが、これらの調査結果は流量測定や水質分析における誤差を含むものであること及び河川中での調査対象物質の挙動には未解明の部分が多いという制約の下で考察を行っていることに十分留意する必要がある。

1) 多摩川水系における調査

- ・ ノニルフェノールについては、拝島橋では少ないながら上流からの負荷がみられる。その後、流下量は拝島橋から日野橋の区間で大きく増加するが、下水処理場からの流入負荷量を上回っていることから、支川又は調査対象としていない排出源からの流入あるいは河川内での生成が増加に寄与している可能性が示唆される。日野橋と関戸橋の区間では、ほとんど増加が見られない。日野橋から関戸橋の区間においても、拝島橋から日野橋の区間と同様に浅川や下水処理場からの流入負荷があるにもかかわらず、流下量の増加が見られないことから、河川水中からの減少が示唆される。なお、ノニルフェノールとノニルフェノールエトキシレート（分解してエトキシレート基が分解すると、最終的にはノニルフェノールが生成する）の関係については、検出下限値未満の地点が多く評価できなかった。
- ・ ビスフェノールAについては、拝島橋ではほとんど上流からの負荷はない。拝島橋から日野橋までの区間では、下水処理場からの流入負荷量を大きく上回る流下量の増加がみられ、支川又は調査対象としていない排出源からの負荷が増加に寄与している可能性が示唆される。また、日野橋と関戸橋の区間では、浅川や下水処理場からの流入負荷があるものの、本川の流下量は減少しており、河川水中からの減少が示唆される。
- ・ 17 エストラジオールについては、拝島橋では上流からの負荷はほとんどない。その後、拝島橋から日野橋の区間で流下量が増加するものの、下水処理場からの流入負荷量を下回っている。一方、日野橋と関戸橋の区間では、ほとんど増加が見られない。日野橋から関戸橋の区間においても、拝島橋から日野橋の区間と同様に浅川や下水処理場からの流入負荷があることから、河川水中からの減少が示唆される。

< 流量 >



< ノニルフェノール >

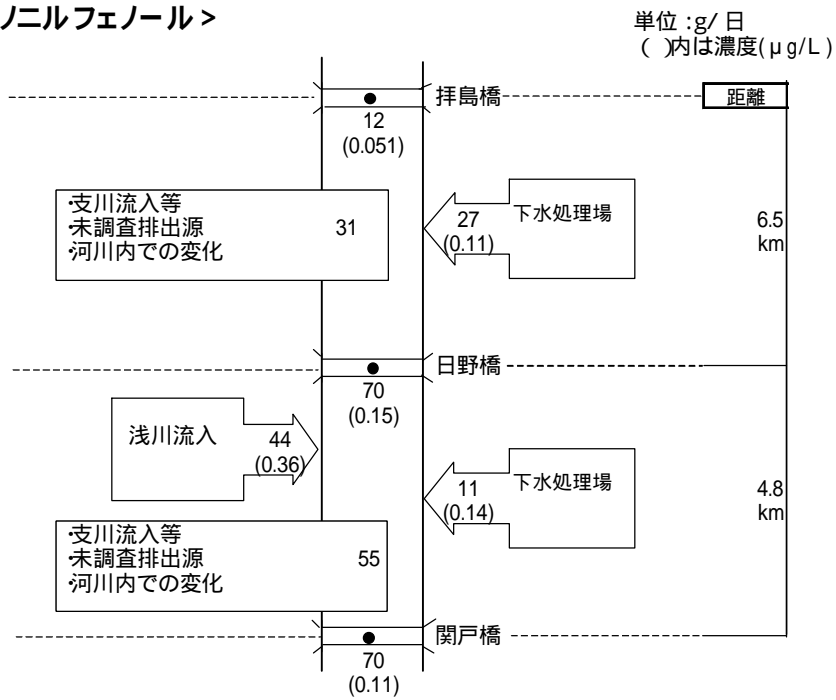
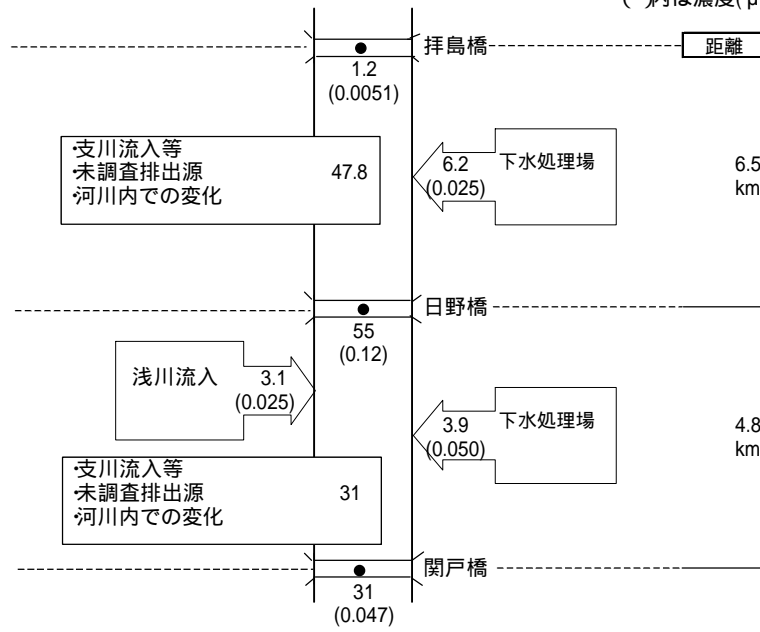


図 - 4.4 多摩川における流入実態調査結果

注) □内の数値は、直轄河川及び下水道の調査結果から収支を算出したものである。
は負の値であることを示す。

<ビスフェノールA>

単位 : g/日
()内は濃度(μg/L)



<17 - エストラジオール>

単位 : g/日
()内は濃度(μg/L)

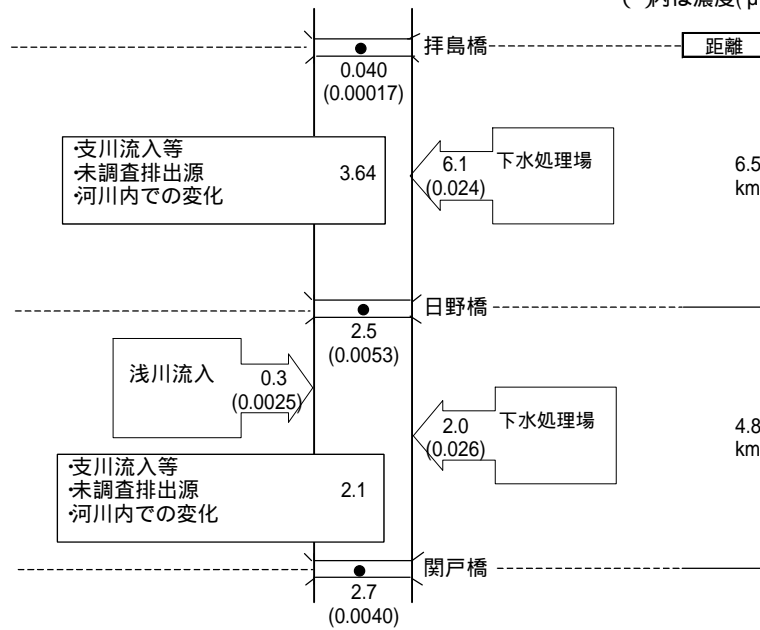


図 - 4.5 多摩川における流入実態調査結果 (その2)

注) □内の数値は、直轄河川及び下水道の調査結果から収支を算出したものである。
は負の値であることを示す。

2) 淀川水系における調査

桂川、宇治川及び木津川が合流する三川合流地点より下流の区間では、流入及び取水の関係が複雑であり、現時点で負荷量の収支について考察することが困難であるため、その他の区間を中心に考察した。

- ・ノニルフェノールについては、桂川では久我井堰で上流からの負荷がみられ、久我井堰から淀川合流前の区間で流下量は大きく増加しているが、下水処理場から流入する負荷量を上回っていることから、支川又は調査対象としていない排出源からの負荷あるいは河川内での生成が増加に寄与している可能性が示唆される。宇治川では淀大橋における上流からの流下量が多く、淀大橋から淀川合流前の区間で大きく増加しているが、下水処理場から流入する負荷量を大きく上回っていることから、支川又は調査対象としていない排出源からの流入あるいは河川水中での生成が増加に寄与している可能性が示唆される。ノニルフェノールとノニルフェノールエトキシレート（分解してエトキシレート基が分解すると、最終的にはノニルフェノールが生成する）の関係については、ノニルフェノール：ノニルフェノールエトキシレートの比が、桂川 1：40、宇治川 1：20、木津川は検出下限値未満の数値が多く不明、三川合流後 1：16、淀川大堰 1：12 であり、流下するにしたがってその比率が小さくなっていることから、河川中でのノニルフェノールエトキシレートの分解が示唆される。
- ・ビスフェノール A については、桂川の久我井堰における上流からの流下量は比較的少なく、久我井堰から宮前橋の区間で増加しているが、下水処理場からの流入負荷量を上回っていることから、支川又は調査対象としていない汚染源からの流入が増加に寄与している可能性が示唆される。また、宮前橋から三川合流前の区間では、下水処理場からの流入負荷があるものの、流下量は減少している。一方、宇治川では淀大橋における上流からの流下量が多く、淀大橋から淀川合流前の区間では、下水処理場からの流入負荷があるものの流下量が減少していることから、河川水中からの減少が示唆される。
- ・17 エストラジオールについては、桂川では久我井堰において上流からの負荷がみられ、久我井堰から三川合流前の区間では、下水処理場からの流入負荷があるものの流下量が減少している。また、宇治川では淀大橋において上流からの負荷がみられ、淀大橋から三川合流前の区間では、流下量が増加するものの、下水処理場からの流入負荷量を下回っていることから、河川水中からの減少が示唆される。

< 流量 >

単位 m^3/s

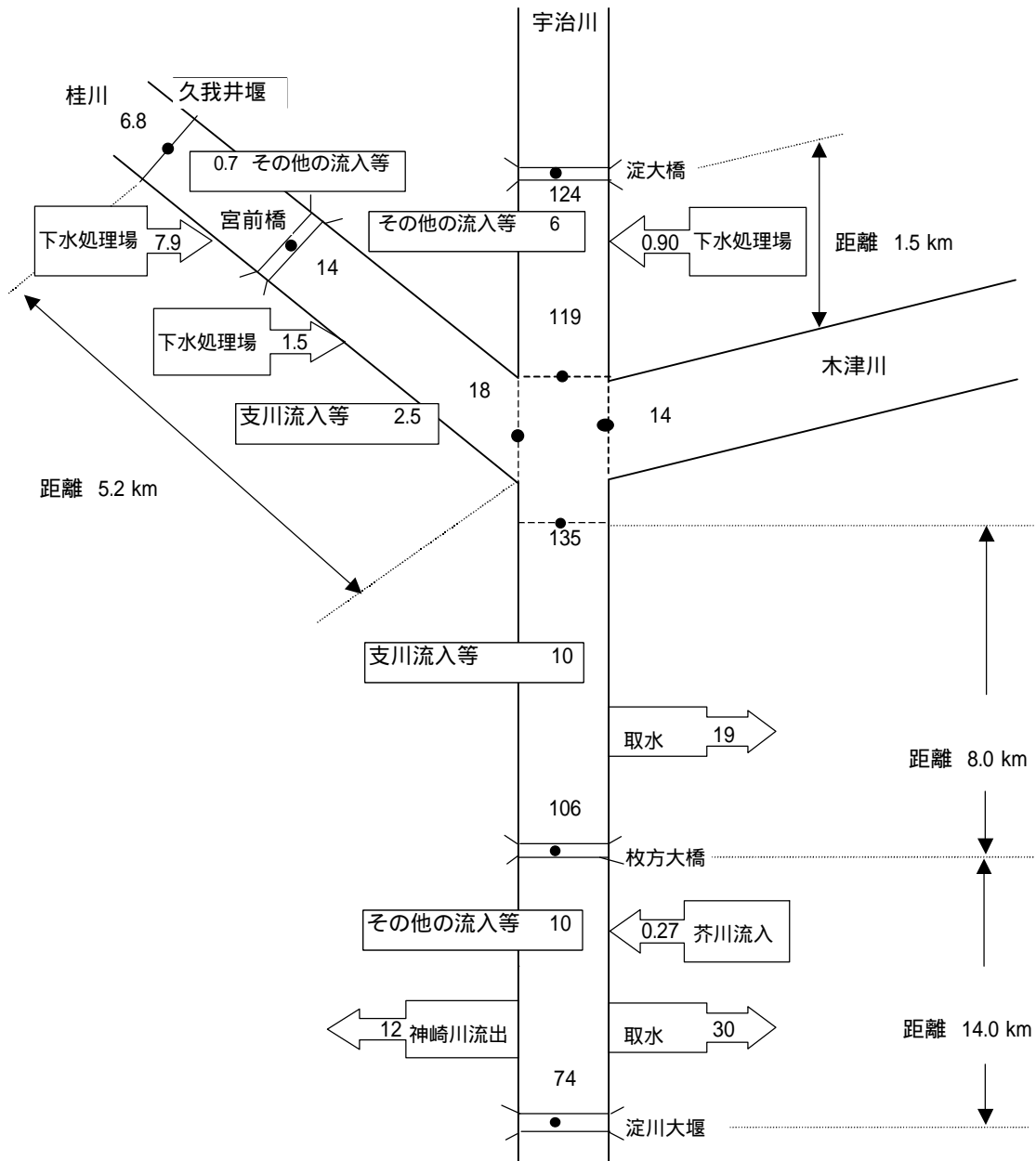


図 - 4.6 淀川における流入実態調査結果

注) □内の数値は、直轄河川及び下水道の調査結果から収支を算出したものである。
は負の値であることを示す。

< ノニルフェノール >

単位 :g/日
()内は濃度 (μg/L)

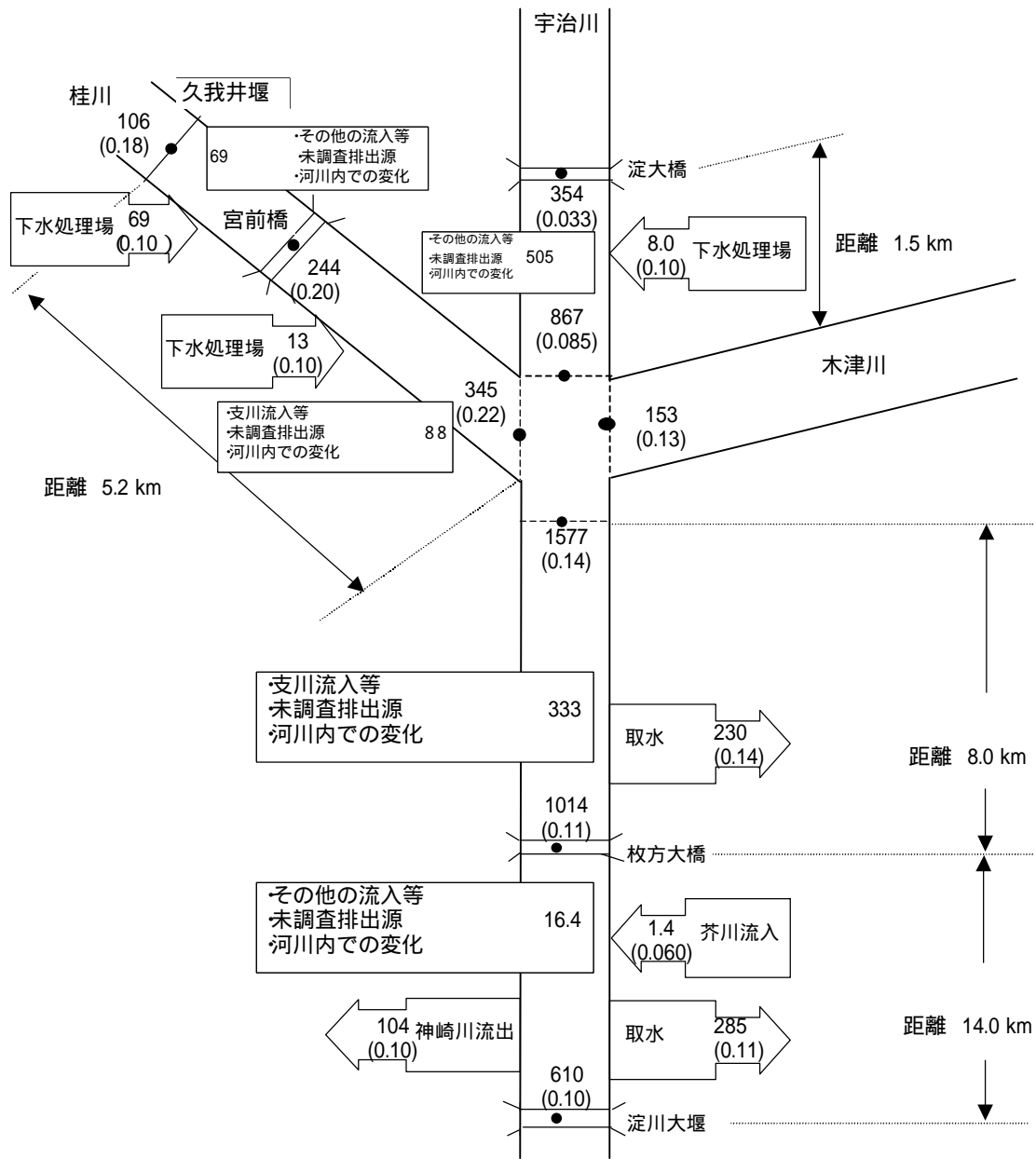


図 - 4.7 淀川における流入実態調査結果 (その2)

注1) □内の数値は、直轄河川及び下水道の調査結果から収支を算出したものである。
は負の値であることを示す。

注2) 取水の数値は、実測の取水水量に取水地点上流の最も近い河川調査地点の物質濃度を
乗じて推定したものである。

< ビスフェノール A >

単位 :g/日
()内は濃度 (μg/L)

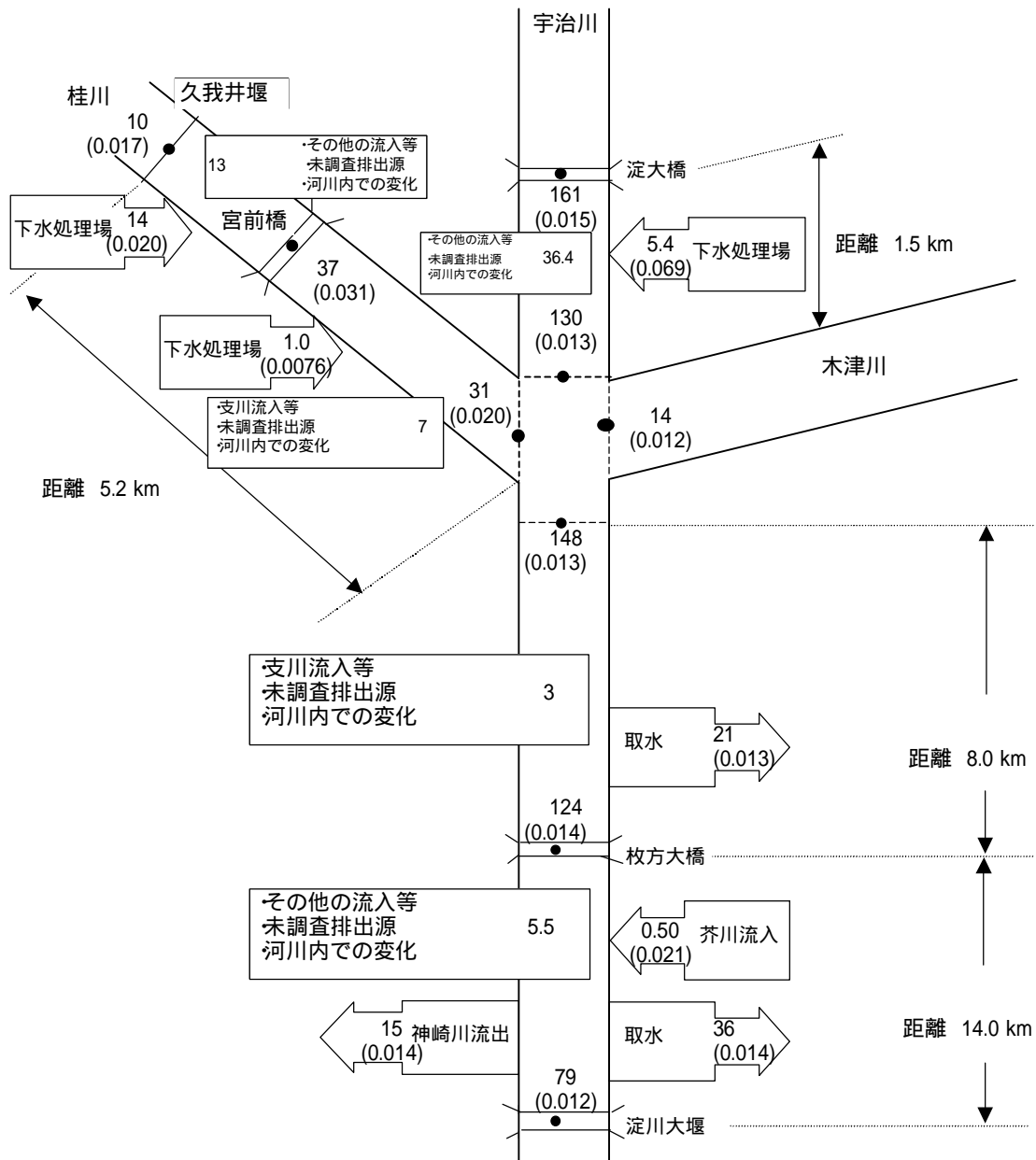


図 - 4.8 淀川における流入実態調査結果 (その3)

- 注1) □内の数値は、直轄河川及び下水道の調査結果から収支を算出したものである。
は負の値であることを示す。
- 注2) 取水の数値は、実測の取水量に取水地点上流の最も近い河川調査地点の物質濃度を
乗じて推定したものである。

< 17 - エストラジオール >

単位 :g/日
()内は濃度 (μg/L)

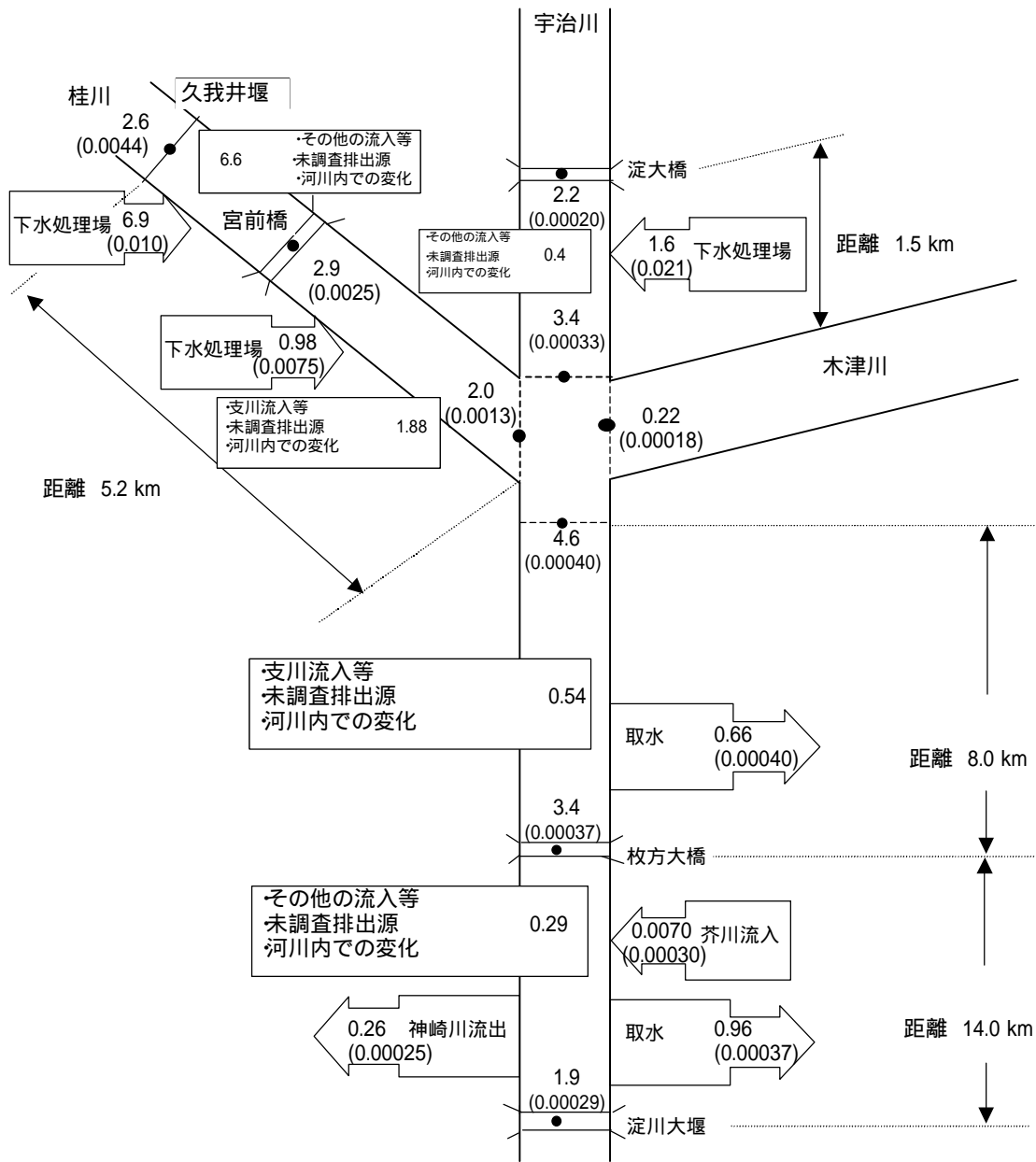


図 - 4.9 淀川における流入実態調査結果 (その4)

- 注1) □内の数値は、直轄河川及び下水道の調査結果から収支を算出したものである。
は負の値であることを示す。
- 注2) 取水の数値は、実測の取水量に取水地点上流の最も近い河川調査地点の物質濃度を
乗じて推定したものである。

4-3. 通日調査

4-3.1 調査内容

都市部に隣接する河川の水質は、人間の生活活動に伴い1日の中でも変動する。

河川における内分泌攪乱作用が疑われている物質の量を把握するのに1日1回の採水でその河川の濃度を代表できるのか検討を行うため通日調査を実施した。

また、曜日による水質の変動を把握するため、平日及び休日に採水を実施した。

対象河川は、平成10年度および平成11年度夏期調査において縦断方向の調査を実施した代表河川のうち、内分泌攪乱作用が疑われている物質の検出状況、流域の状況等を考慮し、多摩川を選定した。

調査地点は拝島橋、関戸橋、浅川(多摩川支川)新井橋の3地点とした。

調査対象物質は、ノニルフェノール、ビスフェノールA、及び17-エストラジオールとし、一般項目として、BOD、COD、SS、及び導電率を測定した。

1)採水方法

水質の日変動の周期性を確認するため、3時間毎の採水とし48時間調査を行った。

調査日は平水時の平日としたが、休日にも3時間毎の採水とし24時間調査を行った。

2)分析方法

調査対象物質の分析方法は、環境庁の「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)」に定める方法を原則とした。

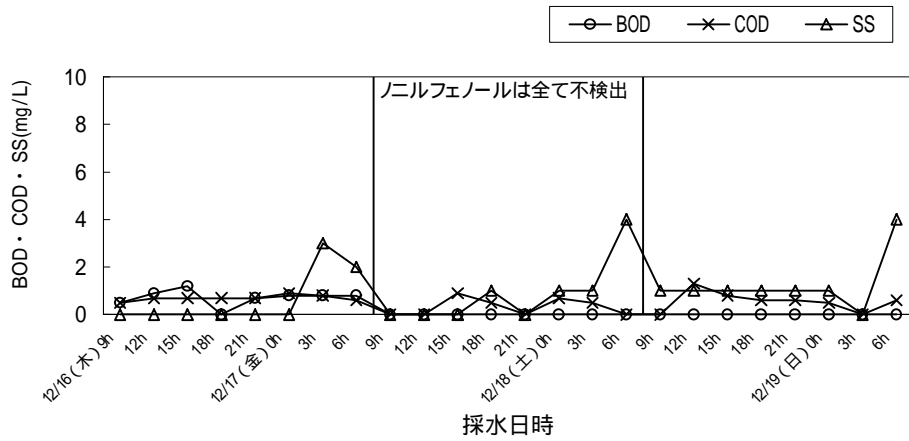
4-3.2 調査結果

多摩川において3日間(平日48時間、休日24時間)の通日調査を実施した結果、以下に示したことが明らかになった。

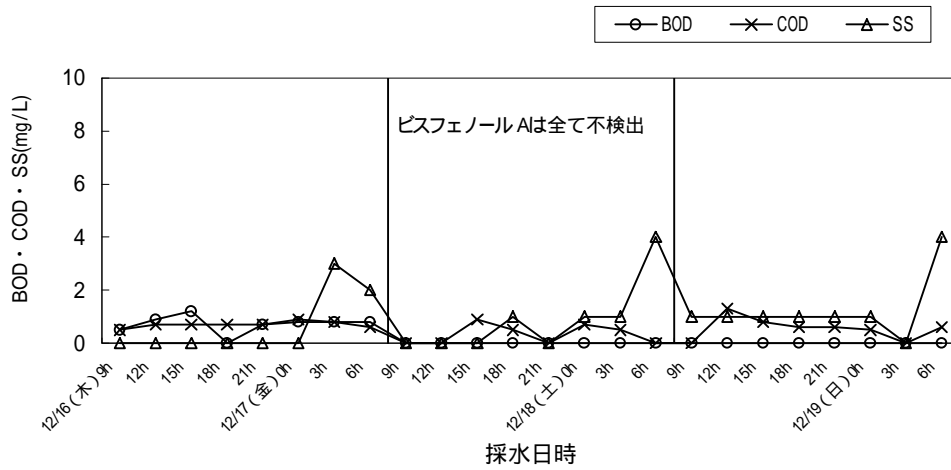
なお、通日調査における測定結果は、図4-10～4-12に示すとおりである。

- ・調査地点における1日間の測定値の経時変動を、日平均値に対する最大変動割合で見ると、ノニルフェノールは、拝島橋で全測定値不検出、関戸橋及び浅川新井橋でそれぞれ40%及び50%の変動を示したが、これらは検出下限値付近での変動であった。また、ビスフェノールAは、拝島橋で全測定値不検出、関戸橋で30%、浅川新井橋で140%の変動を示し、17-エストラジオールは、拝島橋で70%、関戸橋で40%、浅川新井橋で30%の変動を示した。
- ・浅川の新井橋地点では、ビスフェノールAが金曜日と土曜日の夜中に高い値を示し、また、BODとSSが、土曜日の日中に高い値を示すなど、対象物質により短時間に大きな変動がみられたことから、浅川は対象物質により経時変動があり、さらに平日と休日では経時変動の状況に差がある可能性がある。
- ・経時変動の状況で見ると、調査対象物質と一般項目との相関はあまりないと考えられる。

<ノニルフェノール>



<ビスフェノールA>



<17 - エストラジオール>

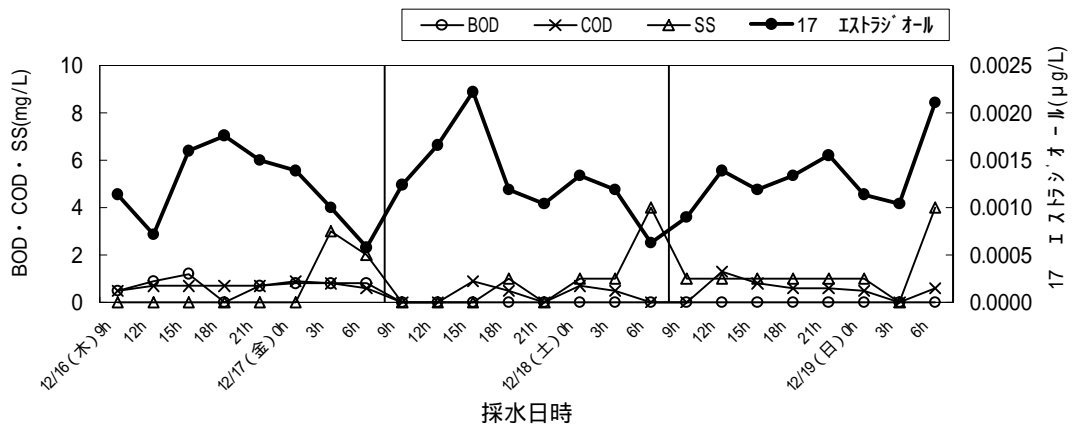
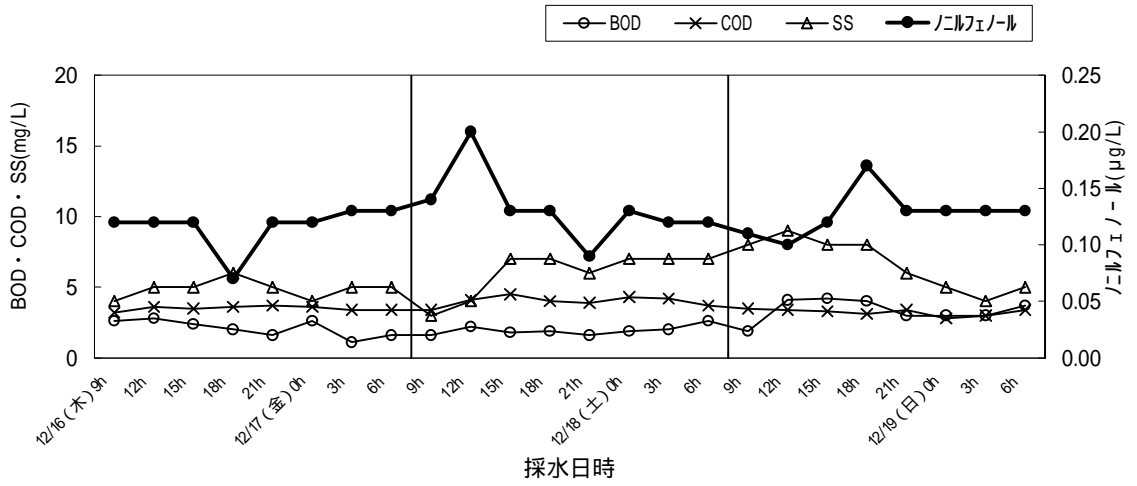
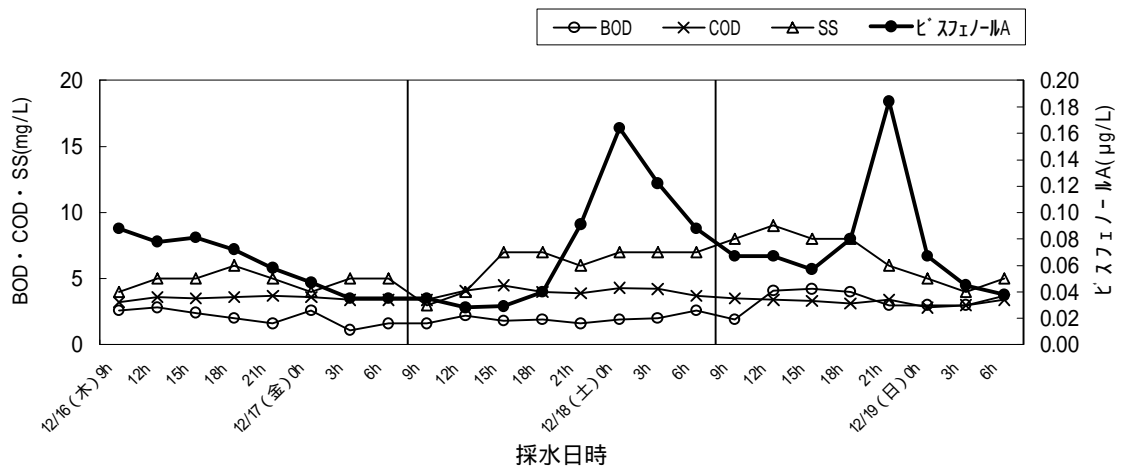


図 4-10 多摩川 拝島橋における濃度経時変化

<ノニルフェノール>



<ビスフェノールA>



<17-エストラジオール>

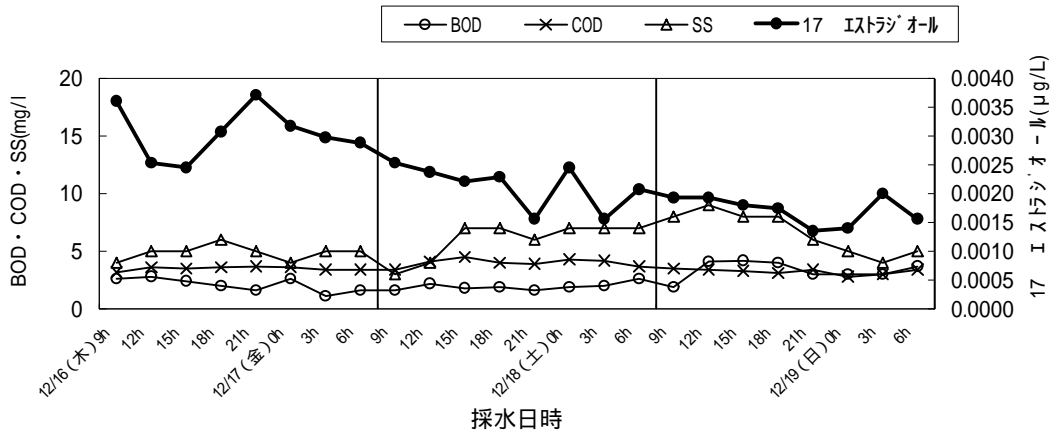
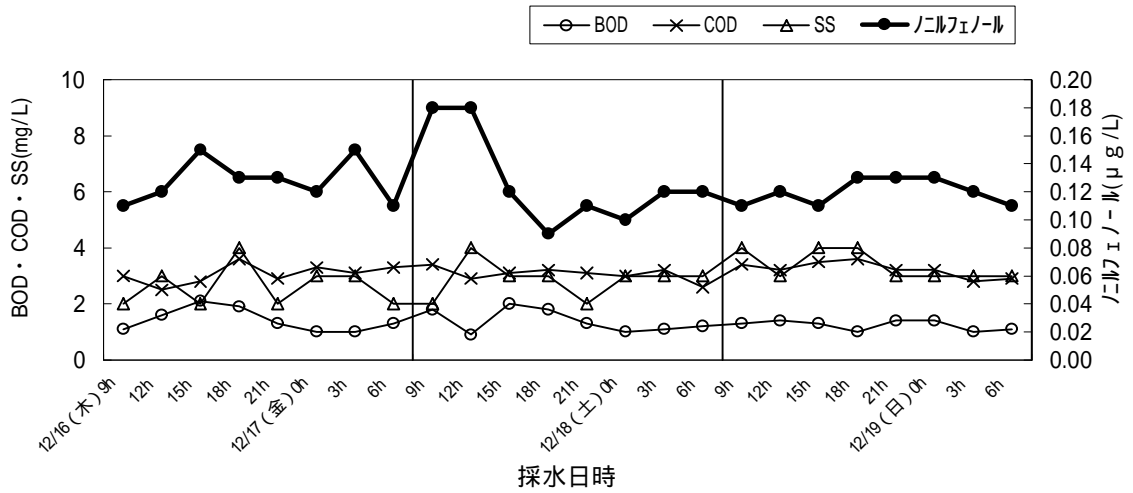
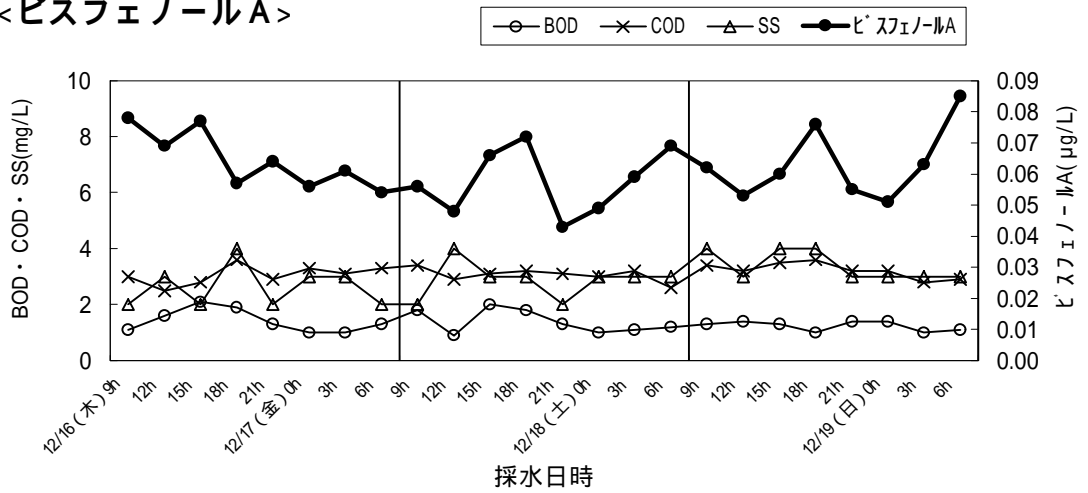


図 4-11 浅川 新井橋における濃度経時変化

<ノニルフェノール>



<ビスフェノールA>



<17 -エストラジオール>

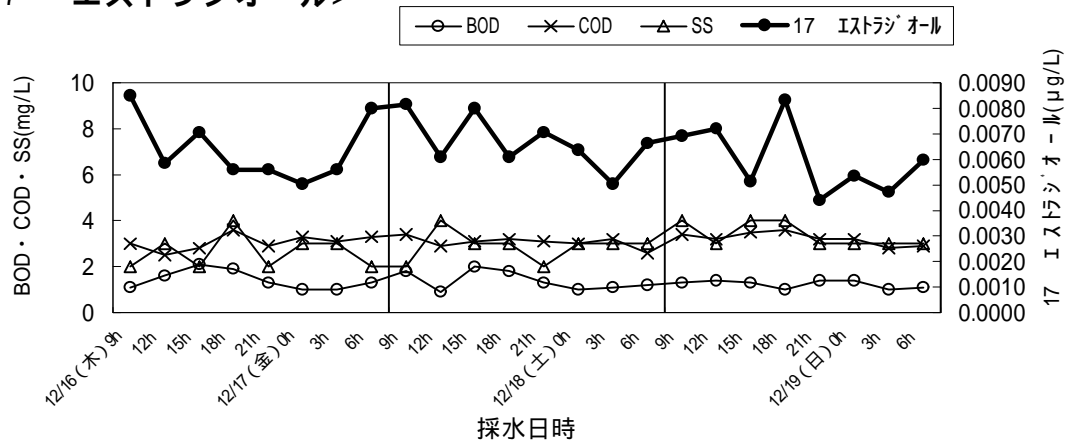


図4-12 多摩川・関戸橋における濃度経時変化

4-4．魚類調査

4-4.1 調査内容

河川等に生息する生物に対する内分泌攪乱作用が疑われている物質の影響として、女性ホルモン様作用による雄の雌性化が指摘されていることから、平成 10 年度に引き続き、今回の調査でも、雌性化の状況の目安になると言われている雄の血液中のビテロゲニンに着目した調査を実施した。また、今回の調査では、魚類調査とあわせて水質及び底質調査も実施した。

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

調査は、9水系27地点において実施した。

1)調査対象魚

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

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

2)調査方法

調査は、コイの産卵期にあたる5月から7月にかけて、各調査地点あたり1回を基本として行った。但し、1回の調査で必要尾数のコイが確保できなかった場合は、再度、調査を行った。

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

4-4.2 調査結果

1)採捕状況

一級河川 9 水系 27 地点で、コイ 440 尾を調査対象魚として採捕した。採捕した調査対象魚の尾数を表 4 - 12 に示す。

調査にあたり、1 地点あたりコイ 15 ~ 20 尾の採捕を原則とした。一部に採捕できたコイの尾数が少なかった調査地点もあったが、27 調査地点のうち 21 地点で 10 尾以上のコイを採捕できたことから、今回の調査は、平成 10 年度の調査より適した時期に行われたものと考えられる。

採捕したコイ 440 尾のうち、401 尾が全長 30 cm 以上であった。また、440 尾のうち、429 尾について雌雄の判別ができた。

表 4 - 12 コイの採捕尾数 (単位:尾)

雄	雌	性別不明	計
252	177	11	440

2)ビテロゲニンの測定

今回の調査で採捕した 440 尾のコイについて、血清中のビテロゲニン濃度を測定した。雄コイの血清中のビテロゲニン濃度の測定結果を表 4 - 13 に示す。

雄コイ 252 尾のうち、175 尾は血清中のビテロゲニン濃度が 0.1 µg/mL 未満であった。残りの 77 尾のうち、43 尾が 0.1 µg/mL 以上、25 尾が 1 µg/mL 以上、9 尾が 10 µg/mL 以上であった。

表 4 - 13 雄コイの血清中のビテロゲニン測定結果 (単位:尾)

ビテロゲニン濃度範囲 (血清 1 mL あたり)				計
0.1 µg 未満	0.1 µg 以上	1 µg 以上	10 µg 以上	
175(69.4%)	43(17.1%)	25(9.9%)	9(3.6%)	252

今回の調査結果は、平成 10 年度の調査とほぼ同様の傾向を示しており、平成 10 年度の調査と同様に、採捕した一部の雄コイの血清中にビテロゲニンが確認された。このビテロゲニンは体内で生成されたと考えられる。

雄コイが体内でビテロゲニンを生成する要因としては、同じ場所に生息する雌のコイが排出する女性ホルモン、餌等により摂取する女性ホルモン用作用を持つ植物性のホルモン様物質、河川水中の人畜由来の女性ホルモン、女性ホルモン様作用を持つ化学物質などが考えられる。しかし、現時点では、河川内で雄コイにビテロゲニンを生成させた要因を特定することはできなかった。

今回の調査では、血清中のビテロゲニン濃度が 10 µg/mL 以上の雄コイは、採捕した 252 尾のうち 9 尾であった。今回の調査とは、調査時期や使用されたビテロゲニンの測定キットなどが異なるため、単純な比較はできないものの、同じくコイを対象として行われたアメリカ全土 25 地点の調査 (U.S.Geological Survey Open-File Report 96-627) では、46 尾 / 275 尾 (16.7%) の雄コイの血漿中から 10 µg/mL 以上のビテロゲニンが検出されたと報告されている。

また、今回の調査において、雄コイと同時に測定を行ったコイの雌 176 尾の血

清中のピテロゲニン濃度は、卵巢が未熟な状態にある雌（成熟サイズに達していない個体と産卵後で卵巢内の卵がほぼ再吸収された個体）で $<0.1 \sim 8,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、卵巢が産卵前の状態にある雌で $1,000 \sim 54,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、卵巢が産卵直後の状態にある雌で $330 \sim 64,000 \mu\text{g}/\text{mL}$ であった。

5．下水道における調査

5-1.調査内容

5-1.1 採水方法

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、周辺環境からの汚染を受けないように細心の注意を払った。

採水に用いる試料ビン、採水器具については、合成樹脂のビン、バケツ、ロート等を用いず、ガラス製、ステンレス製のものを用いるものとし、試料ビン等は分析機関において十分洗浄するとともに、採水現場においても全て共洗いした後に使用した。

採水は、対象とする処理場毎に流入下水及び放流水について実施した。なお、採水時刻については、今年度はより平均的なサンプルを採取するため、一部の処理場を除きコンポジット採水を基本とした。

5-1.2 分析方法

調査対象物質の分析方法は、より下水の特性に応じた手法として平成 10 年度にとりまとめた「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」に定める方法を採用した。表 5 - 1 に、調査対象物質毎の分析方法の概要と検出下限値¹⁾、定量下限値²⁾を示す。

注 1)：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

注 2)：定量下限値：数値として濃度を示すことができる最低の量

表 5 - 1 分析方法の原理と検出下限値、定量下限値

物質名	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)	定量下限値 ($\mu\text{g/L}$)	平成 11 年度調査における方法 (平成 10 年度後期調査と同一法)
4-t-オクチルフェノール	0.1	0.3	溶媒(ジクロロメタン)抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ジクロロメタン)、脱水・濃縮して、GC/MS-SIM で測定し、内部標準法(IS 法)で定量。
ニルフェノール	0.1	0.3	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.2	0.6	溶媒抽出(ヘキサンで振とう 2 回抽出)後、フロリジールカラムクロマトグラフィー、窒素気流で濃縮・脱水して、GC/MS-SIM で測定。 流入下水、放流水ともにカダゲート物質を添加する方法(カダゲート法)で定量。
フタル酸ジフェニル	0.2	0.6	
フタル酸ジ-n-ブチル	0.2	0.6	
アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.03	塩化ナトリウムを加えて、溶媒(ヘキサン)抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:アセトン:ヘキサン(5:95))、脱水・濃縮して、GC/MS-SIM で測定し、カダゲート法で定量。
ビスフェノールA	0.01	0.03	溶媒(ジクロロメタン)抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:アセトン)、濃縮・トリメチルシリル(TMS)誘導体化して、GC/MS-SIM で測定し、IS 法で定量。
17 β -エストラジオール	0.0002	0.0006	固相抽出後、(ジメチルスルホキシド) DMSO 転用し、ELISA 法で測定。 (酵素複合体に試料及び抗体を添加して培養後、基質と発色液を添加して静置し、反応停止液を添加して吸光度測定。抱合体分解なし)

サロゲート物質は前処理前に添加

5-1.3 精度管理方法

本調査の対象となる物質は極めて低濃度であることから、その測定値の信頼性を高めるため、精度管理に特段の注意を払った。

そこで、各分析機関は、表5 - 2 に示す精度管理手法を導入し、分析精度を確保するものとした。

- ・ 操作ブランク値試験は、全ての物質で検出下限値以下に確保できた。
- ・ 検出下限値及び定量下限値試験は、全ての物質で目標を満足した。
- ・ 二重測定及びクロスチェックは、流入下水・放流水とも全ての物質で目標を満足した。

表5 - 2 精度管理方法(1)

項目	内容	
事前及び調査実施時評価	検出下限値及び定量下限値試験	目標とする検出下限値及び定量下限値を設定し、各分析機関はこの下限値を満足する測定条件を確立し、測定を行った。
	操作ブランク値試験	分析操作を行う場合、環境及び試薬等からの汚染の度合いを操作ブランクの測定(精製水を対象に同一の分析操作を行い、対象物質の濃度を測定)により確認し、できるだけ汚染の少ない測定条件を確保するものとした。操作ブランク値は、目標検出下限値以下を確保することを基準とした。
調査実施時評価	トラベルブランク	環境からの汚染の可能性の高い物質(フタル酸ジ-2-エチルキシル)について、一部の処理場の放流水採水地点において、トラベルブランクの測定(市販のフタル酸用試験水を、調査地点で一端開栓を行った後閉栓し、試料水の前処理から調査、測定まで試料と同じ操作を行い、準備から分析までの環境からの汚染の程度を把握すること)を実施した。
	クロスチェック	検出濃度の高いと予測される物質については、クロスチェック(複数の分析機関(本調査:3 機関)で同一試料についてそれぞれ測定すること)を実施し、変動が所定の範囲内であることを確認した。 対象物質は、ニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルキシル、17 -イストラジオールとし、定量下限値以上の試料について、変動が 30%以下であることを目標とした。
	二重測定	全ての測定物質について、二重測定(同一試料について前処理からの全ての操作を繰り返し2回測定すること)を行い、定量下限値以上の試料について、変動が 30%以下であることを目標とした。
	その他(再測定等)	分析は、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。 異常値の可能性の判断は、流入下水と放流水との濃度逆転現象や減少率が他の処理場と大きく異なる場合や、昨年度調査結果との比較、減少率が他の処理場と大きく異なる場合を目安とした。

5-1.4 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

t r：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、t r（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。

5-1.5 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、関係自治体の協力を得て、財団法人下水道新技術推進機構が実施した。同機構では、「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 教授）」を設置し、下水道に係わる内分泌攪乱物質の分析方法や挙動等の検討を行っている。

なお、採水及び分析は、民間の分析機関へ委託した。

5-2. 調査結果

平成 11 年度の下水道調査では、多摩川水系及び淀川水系の 9 処理場において流入下水及び放流水調査を実施した。

5-2.1 流入下水における測定結果

平成 11 年度夏期、秋期調査及び平成 10 年度の後期調査での、流入下水における測定結果を表 5 - 3 に示す。

平成 11 年度の測定結果については、調査対象物質（8 物質）全てがいずれかの処理場において検出されており、特にノニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、17-エストラジオールは、対象の全処理場の流入下水で定量下限値以上の濃度であった。

表 5 - 3 流入下水における基本調査対象物質の測定結果

物質名 [検出下限値(定量下限値) (µg/L)]		測定範囲(µg/L)		検出状況(該当地点数 / 調査地点数)		
		範囲	中央値	定量下限値以上	tr	ND
4-t-オクチルフェノール [0.1(0.3)]	H10後期	ND ~ 2.3	0.3	5/10	4/10	1/10
	H11夏期	tr(0.1) ~ 0.9	tr(0.2)	4/9	5/9	0/9
	H11秋期	ND ~ 2.8	tr(0.2)	4/9	4/9	1/9
ノニルフェノール [0.1(0.3)]	H10後期	1.7 ~ 75	7.5	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	2.5 ~ 16	5.6	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	2.5 ~ 28	3.6	9/9	0/9	0/9
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル [0.2(0.6)]	H10後期	11 ~ 48	27	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	2.1 ~ 25	4.4	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	8.1 ~ 31	14	9/9	0/9	0/9
フタル酸ジ-n-ブチル [0.2(0.6)]	H10後期	ND ~ 1.9	tr(0.2)	3/10	4/10	3/10
	H11夏期	ND ~ tr(0.3)	ND	0/9	3/9	6/9
	H11秋期	ND ~ 0.7	ND	2/9	2/9	5/9
フタル酸ジ-n-ブチル [0.2(0.6)]	H10後期	1.1 ~ 4.4	2.2	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	1.0 ~ 4.9	2.6	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	1.4 ~ 9.5	4.5	9/9	0/9	0/9
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル [0.01(0.03)]	H10後期	0.35 ~ 2.5	1.2	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	0.06 ~ 0.11	0.07	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	0.03 ~ 0.27	0.08	9/9	0/9	0/9
ビスフェノールA [0.01(0.03)]	H10後期	0.35 ~ 2.0	1.0	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	0.31 ~ 2.9	0.76	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	0.38 ~ 0.97	0.54	9/9	0/9	0/9
17-エストラジオール [0.0002(0.0006)]	H10後期	0.032 ~ 0.052	0.040	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	0.0097 ~ 0.048	0.028	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	0.028 ~ 0.084	0.044	9/9	0/9	0/9

注) H10前期調査における測定は試行分析として実施したため集計からは除外した。

5-2.2 放流水における測定結果

平成 11 年度夏期、秋期調査及び平成 10 年度の前・後期調査での、放流水における測定結果を表 5 - 4 に示す。

平成 11 年度の測定結果については、流入下水に比べ、検出された物質数は少なく、また、測定範囲も小さな値となっている。全ての処理場において定量下限値以上の濃度で検出された物質は、17 - エストラジオールのみである。フタル酸ブチルベンジルは全ての処理場で検出下限値以下であった。

表 5 - 4 放流水における基本調査対象物質の測定結果

物質名 [検出下限値(定量下限値) (µg/L)]	測定範囲(µg/L)		検出状況(該当地点数 / 調査地点数)			
	範囲	中央値	定量下限値 以上	tr	ND	
4-t-オクチフェノール ¹⁾ [0.1(0.3)]	H10前期	ND ~ tr(0.1)	ND	0/10	1/10	9/10
	H10後期	ND ~ tr(0.1)	tr(0.1)	0/10	6/10	4/10
	H11夏期	ND	ND	0/9	0/9	9/9
	H11秋期	ND ~ tr(0.1)	ND	0/9	1/9	8/9
ノニフェノール ¹⁾ [0.1(0.3)]	H10前期	tr(0.2) ~ 0.7	0.4	7/10	3/10	0/10
	H10後期	tr(0.1) ~ 0.9	0.4	9/10	1/10	0/10
	H11夏期	ND ~ 0.4	tr(0.2)	4/9	3/9	2/9
	H11秋期	ND ~ tr(0.2)	tr(0.1)	0/9	5/9	4/9
フタル酸ジ ⁻ -2-エチルヘキシル ¹⁾ [0.2(0.6)]	H10前期	ND ~ 4.9	0.6	5/10	2/10	3/10
	H10後期	ND ~ 4.0	1.5	7/10	2/10	1/10
	H11夏期	ND ~ 1.9	tr(0.2)	2/9	5/9	2/9
	H11秋期	ND ~ tr(0.5)	ND	0/9	4/9	5/9
フタル酸ブチルベンジル ¹⁾ [0.2(0.6)]	H10前期	ND	ND	0/10	0/10	10/10
	H10後期	ND	ND	0/10	0/10	10/10
	H11夏期	ND	ND	0/9	0/9	9/9
	H11秋期	ND	ND	0/9	0/9	9/9
フタル酸ジ ⁻ -n-ブチル ¹⁾ [0.2(0.6)]	H10前期	ND ~ tr(0.5)	ND	0/10	4/10	6/10
	H10後期	ND ~ tr(0.2)	ND	0/10	2/10	8/10
	H11夏期	ND ~ tr(0.2)	ND	0/9	2/9	7/9
	H11秋期	ND ~ tr(0.3)	ND	0/9	2/9	7/9
アジピン酸ジ ⁻ -2-エチルヘキシル ²⁾ [0.01(0.03)]	H10前期	tr(0.02) ~ 0.15	0.07	8/10	2/10	0/10
	H10後期	ND ~ 0.04	ND	1/10	0/10	9/10
	H11夏期	ND ~ tr(0.02)	ND	0/9	3/9	6/9
	H11秋期	ND ~ 0.04	ND	1/9	3/9	5/9
ビスフェノールA [0.01(0.03)]	H10前期	tr(0.01) ~ 0.51	0.06	9/10	1/10	0/10
	H10後期	ND ~ 0.14	0.04	6/10	3/10	1/10
	H11夏期	ND ~ 0.08	tr(0.02)	4/9	3/9	2/9
	H11秋期	tr(0.01) ~ 0.30	0.03	5/9	4/9	0/9
17 - エストラジオール [0.0002(0.0006)]	H10前期	0.0032 ~ 0.055	0.014	10/10	0/10	0/10
	H10後期	0.0028 ~ 0.030	0.012	10/10	0/10	0/10
	H11夏期	0.0022 ~ 0.028	0.0074	9/9	0/9	0/9
	H11秋期	0.0012 ~ 0.030	0.010	9/9	0/9	0/9

1) 前期調査と後期、夏期及び秋期調査とで分析方法が異なる

2) 前期調査は内部標準法による定量、後期、夏期及び秋期調査はサロゲート法による定量

5-2.3 流入下水と放流水との比較について

平成 11 年度夏期、秋期調査及び平成 10 年度後期調査での、流入下水と放流水を比較した各物質毎の下水処理場における減少率を表 5 - 5 に、また全処理場データの中央値による流入下水と放流水の比較を図 5 - 1 に示す。

17 - エストラジオールは中央値における減少率が 70% 程度であり、ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ビスフェノール A の 3 物質における中央値による減少率が 90% 以上となっていた。

流入下水と放流水の検出濃度の比較から、下水処理場は、流入水中の調査対象物質に対して概ね大きな削減効果を有していることが再確認された。

表 5 - 5 処理場における減少率（平成 10 年度後期調査及び平成 11 年度調査）

物質名		減少率		備考
		中央値	範囲	
4-t-オクチルフェノール	H10後期	-	> 67% ~ 96%	流入がNDの場合あり
	H11夏期	-	> 67% ~ > 89%	
	H11秋期	-	> 67% ~ > 96%	
ノニルフェノール	H10後期	94%	76% ~ 99%	
	H11夏期	> 96%	84% ~ > 99%	
	H11秋期	> 97%	> 92% ~ > 99%	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	H10後期	94%	82% ~ > 99%	
	H11夏期	> 95%	> 86% ~ > 99%	
	H11秋期	-	> 97% ~ > 99%	
フタル酸ブチルヘキシル	H10後期	-	> 67% ~ > 90%	流入がNDの場合あり
	H11夏期	-		
	H11秋期	-	> 67% ~ > 71%	
フタル酸ジ-n-ブチル	H10後期	-	82% ~ > 96%	
	H11夏期	-	> 80% ~ > 96%	
	H11秋期	-	> 86% ~ > 98%	
アジピノン酸ジ-2-エチルヘキシル	H10後期	-	97% ~ > 99%	
	H11夏期	-	> 67% ~ > 91%	
	H11秋期	-	56% ~ > 96%	
ビスフェノールA	H10後期	95%	84% ~ > 99%	
	H11夏期	> 97%	91% ~ > 99%	
	H11秋期	94%	43% ~ > 98%	
17 - エストラジオール	H10後期	70%	40% ~ 93%	
	H11夏期	74%	10% ~ 95%	
	H11秋期	77%	28% ~ 97%	

注：中央値：流入下水及び放流水それぞれの中央値から算定した。

“-”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で、算出不能として扱った。

範囲：流入下水が定量下限値以下であった場合は算出していない。

放流水が ND の場合、減少率は便宜上検出下限値を用いて算出し、“> %”と表記。

(この計算方法上の扱いから、算出された減少率の値が小さいケースが、流入下水の濃度が低い場合で見られる。)

内分泌攪乱作用の疑いがある化学物質

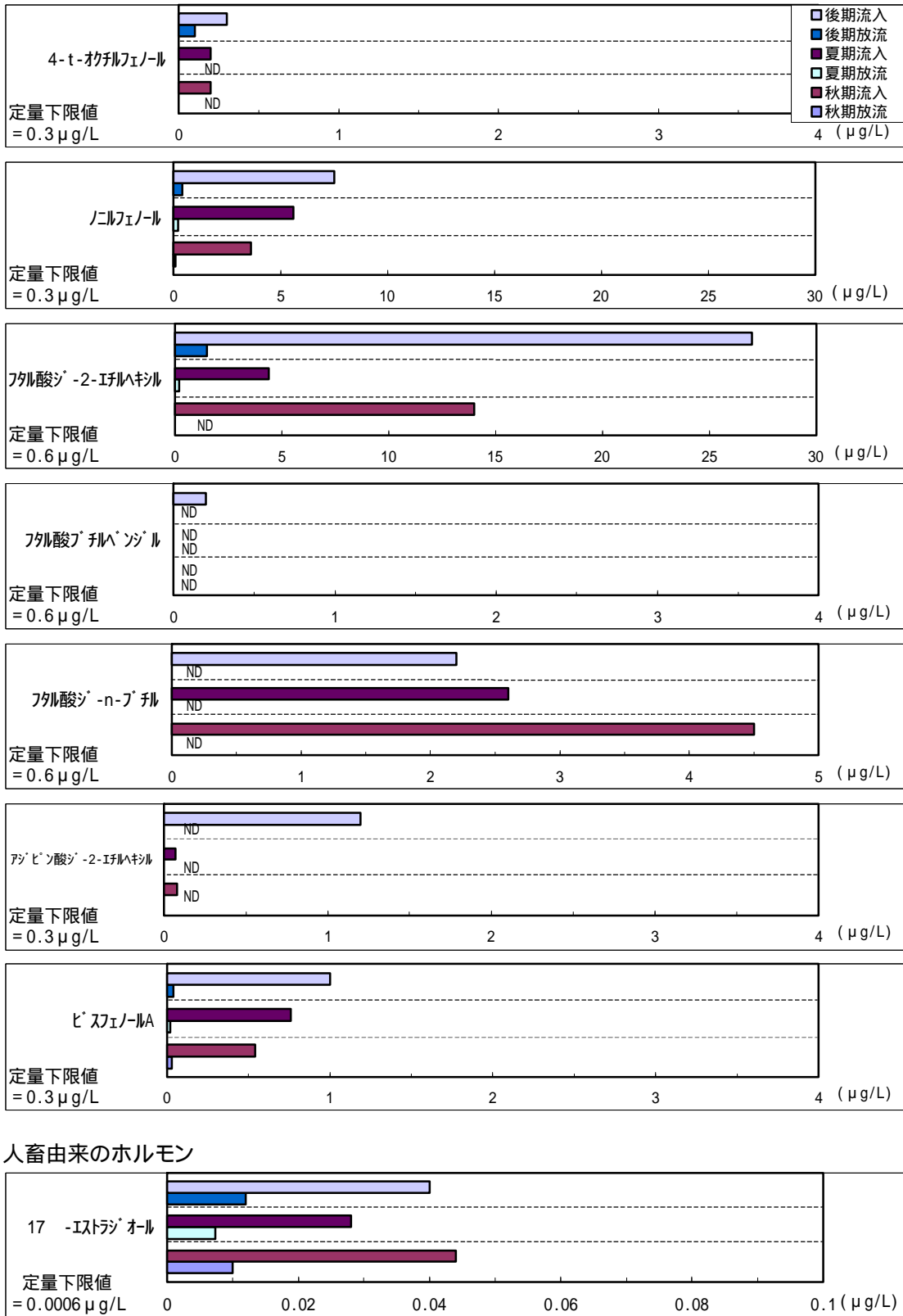


図 5 - 1 流入下水と放流水の中央値の比較

6. まとめ

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

河川における調査

・水質調査

ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-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 の 5 化学物質と人畜由来ホルモンが比較的多くの河川から検出され、これらの物質が低濃度ではあるが河川水中に広く存在することがあらためて確認された。検出された濃度の範囲や検出地点数の傾向は、平成 10 年度の調査結果と概ね同様であった。

・底質調査

ノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ビスフェノール A の 3 物質が多くの地点で検出され、これらの物質が底質中に広く存在することがあらためて確認された。特にノニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、一部の地点で比較的高濃度の値がみられた。検出された濃度の範囲や検出地点数の傾向は、平成 10 年度の調査結果と概ね同様であった

・流入実態調査

調査結果は流量測定や水質分析における誤差を含むものであること及び河川水中での調査対象物質の挙動には未解明の部分が多いことに留意する必要があるが、多摩川及び淀川の一定区間におけるノニルフェノール、ビスフェノール A 及び 17 β -エストラジオールの調査において、これらの物質の増減の傾向が確認され、調査対象としていない排出源の寄与等による増加や河川水中からの減少が示唆された。なお、現時点においては、環境庁が実施した流入支川の調査におけるデータの精査が終了しておらず、解析に含めることができなかつたため、データの確定を待って、さらに検討を加えることが必要である。

・通日調査

多摩川における 3 日間の調査結果から、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、経時変動があること、平日と休日ではその状況に差があること等の可能性が示唆された。なお、BOD や SS 等の一般的な水質項目と調査対象物質の相関はあまりないと考えられた。

・魚類調査

採捕した雄コイの一部で血清中にビテロゲニンが確認された。雄コイ 252 尾のうち、175 尾は血清中のビテロゲニン濃度が 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 未満、残りの 77 尾は 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以上であった。血清中にビテロゲニンが確認された雄コイの割合やビテロゲニン濃度は、平成 10 年度の調査とほぼ同様であった。このビテロゲニンは、雄コイの体内で生成されたと考えられる。

雄コイが体内でビテロゲニンを生成する要因としては、同じ場所に生息する雌のコイが排出する女性ホルモン、餌等により摂取する女性ホルモン用作用を持つ植物性のホルモン様物質、河川水中の人畜由来の女性ホルモン、女性ホルモン様作用を持つ化

学物質などが考えられるが、現時点では、調査した雄コイにビテロゲニンを生成させた要因を特定することはできなかった。

下水道における調査

平成 11 年度調査では、より平均的なサンプルを得るためコンポジット採水を基本として行った。基本調査対象物質のうち、4-t-オクチルフェノールとフタル酸ブチルベンジルを除く物質が全ての下水処理場の流入下水において定量下限値以上の濃度で検出されており、平成 10 年度調査結果と併せて、これらの物質については流入下水中に存在することが改めて確認された。

また、放流水については全ての下水処理場で検出されたのは、人畜由来の女性ホルモンである 17 β -エストラジオールのみであり、他の化学物質については検出頻度・濃度とも大幅に低減しており、河川水の濃度と比較しても必ずしも高いレベルではないことから、下水処理場における一定の削減効果が、平成 10 年度に続き改めて確認された。