

平成 12 年度
水環境における内分泌攪乱物質に関する
実 態 調 査

平成 1 2 年 7 月

建 設 省 河 川 局

建設省都市局下水道部

- 目 次 -

1 . 平成 12 年度の調査方針	1
1 - 1 水質・底質調査	1
1 - 2 流入実態調査	1
1 - 3 魚類調査	1
2 . 平成 12 年度の調査スケジュール	2
3 . 調査内容	3
3 - 1 水質調査	3
3 - 2 底質調査	6
3 - 3 流入実態調査	6
3 - 4 魚類調査	7
4 . 調査方法	8
4 - 1 水質・底質調査	8
4 - 2 魚類調査	10

1. 平成 12 年度の調査方針

平成 12 年度は、内分泌攪乱物質に関する、今後の監視のあり方や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 11 年度に引き続き、一級河川における水質・底質の全国的な調査、及び魚類（コイ）への影響調査を実施し、継続的な実態把握を行うとともに、流域から河川への流入実態調査を行うことにより河川における挙動の解明に努めることとする。

調査は、年 1 回（9 月～11 月）とし、平成 10 年度及び平成 11 年度の実態調査を考慮して調査地点を選定し、実施する。

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、内分泌攪乱物質に関する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。

1-1. 全国的な実態把握の継続（水質・底質調査）

1) 全国調査

平成 10 年度及び平成 11 年度の調査により、調査対象物質が低い濃度ではあるが、わが国の河川水中に広く存在していることが確認されたことをふまえ、平成 12 年度の調査は、全国調査において多くの地点で検出された調査対象物質について、全国 109 水系の代表地点を中心に継続的な水質調査を実施する。

2) 代表河川調査

主要河川 9 河川（阿武隈川、江戸川、多摩川、綾瀬川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川）においては、重点的な水質・底質調査を行う。

1-2. 河川への流入実態等の把握（流入実態調査）

平成 11 年度に引き続き、流域からの河川への影響の把握及び物質の挙動解明を進めるための調査を実施する。

1-3. 魚類に対する影響の解明（魚類調査）

平成 10 年度、平成 11 年度調査結果を考慮して地点を選定し、魚類への影響調査を実施する。

表 1 - 1 平成 12 年度調査の構成

調査時期	調査項目	調査地点	調査内容
9 月～11 月	水質・底質調査	実態調査結果を考慮し、選定した地点 109 水系、126 地点	基本調査対象物質 4 物質についての水質分析
		主要 9 河川、14 地点	基本調査対象物質 4 物質に加え、主要河川の代表地点については、追加調査対象物質 5 物質についての水質・底質分析
	流入実態調査	平成 11 年度の調査結果を考慮して選定	流域からの河川への影響の把握及び物質挙動解明のための調査を実施
	魚類調査	平成 10 年度、平成 11 年度の実態調査結果を考慮して選定 5 河川、10 地点	コイの成魚を捕獲し、血液中のビテロゲニンの測定 同時に、水質、底質調査を実施(水質・底質とともに基本調査対象物質 4 物質に加え、追加調査対象物質 5 物質についての分析)

2. 平成 12 年度の調査スケジュール

本年度の調査のスケジュールについては、以下のとおり予定している。

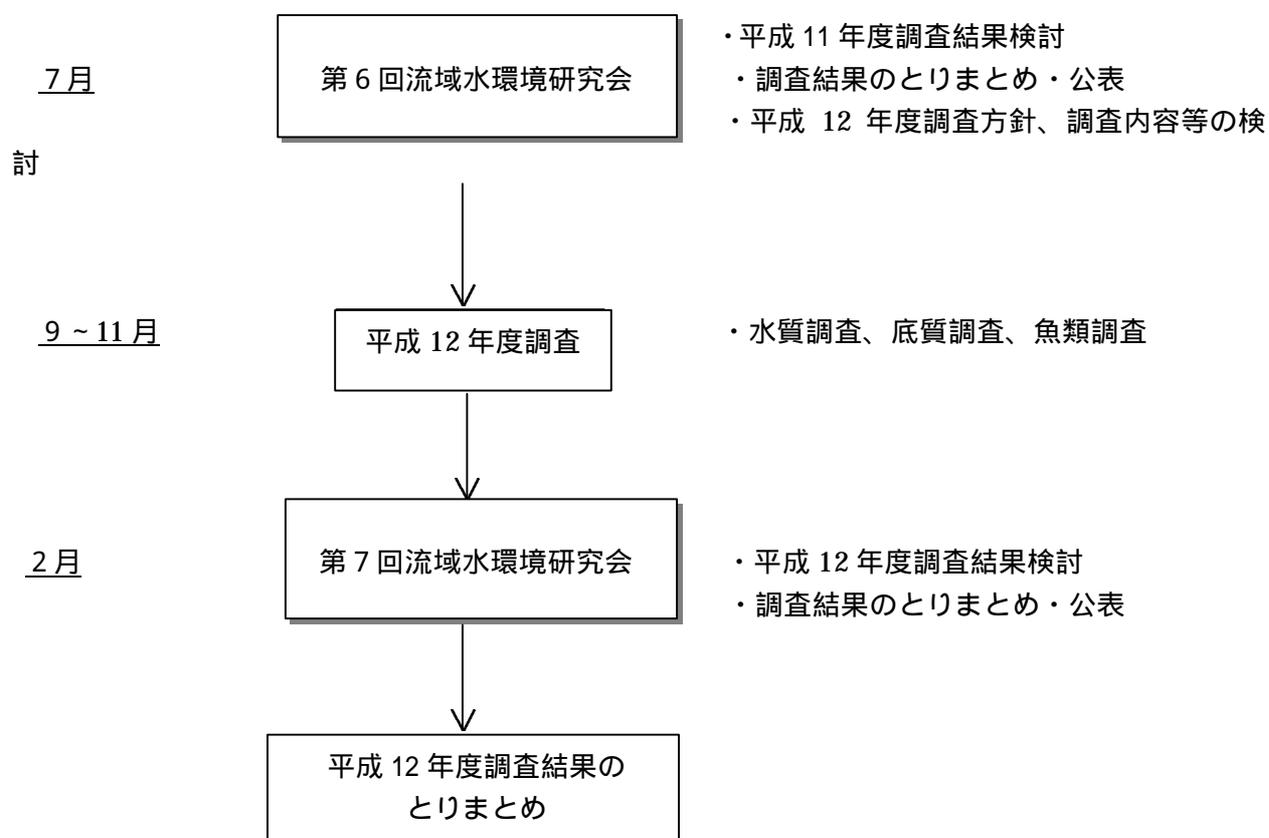


図 2 - 1 平成 12 年度調査スケジュール

3. 調査内容（9～11月）

3-1. 水質調査

平成10年度及び平成11年度の調査により、調査対象物質が低い濃度ではあるが、わが国の河川水中に広く存在していることがあらためて確認されたことをふまえ、平成12年度の調査は、全国109水系の代表地点において継続的な水質調査を実施する。

調査対象物質の選定は、表3-1(1)(2)に示す調査対象物質のうち、全国調査において多くの地点で検出されたビスフェノールAと17-エストラジオールに加え、エストロゲン作用が強い可能性のある物質の、4-t-オクチルフェノールとノニルフェノールを基本調査対象物質(表3-2)として選定した。フタル酸エステル類及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは、検出数は比較的多いがエストロゲン作用は弱く、対象物質から除いた。

さらに、主要河川9河川(阿武隈川、江戸川、多摩川、綾瀬川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川)の代表地点においては、表3-2の基本調査対象物質に加えて、追加調査対象物質(表3-3)として、過去に実施した追加調査対象物質13物質のうち、検出された事例の多い4-t-ブチルフェノール、ベンゾ(a)ピレン及びベンゾフェノンの他に、エストロゲン作用が強い可能性のあるエチニルエストラジオールとエストロンを追加して調査する。

表3-1(1) 平成10～11年度における基本調査対象物質の測定結果

物質名	検出地点数 / 調査地点数			
	平成10年 前期	平成10年 後期	平成11年 夏期	平成11年 秋期
1 4-n-オクチルフェノール	1/256 (0.4%)	0/261 (0%)	0/261 (0%)	1/140 (0.7%)
	5/256 (2%)	8/261 (3.1%)	24/261 (9.2%)	18/140 (12.9%)
2 ノニルフェノール	110/256 (43%)	135/261 (51.7%)	35/261 (13.4%)	19/140 (13.6%)
3 フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	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	3/256 (1.2%)	3/261 (1.1%)	0/261 (0%)	0/140 (0%)
5 フタル酸ジ-n-ブチル	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	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	147/256 (57.4%)	109/261 (41.8%)	115/261 (44.1%)	63/140 (45.0%)
8 17-エストラジオール	222/256 (86.7%)	189/261 (72.4%)	196/261 (75.1%)	100/140 (71.4%)

表 3 - 1 (2) 平成 10 ~ 11 年度における追加調査対象物質の測定結果

	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
4-t-ブチルフェノール	0/5	1/5(1/5)	2/12(2/11)	2/12(2/11)
4-n-ヘキシルフェノール	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	2/12(0/11)
4-n-ヘキシルフェノール	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	1/12(0/11)
4-n-ヘプチルフェノール	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
フタル酸ジエチル	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
フタル酸ジプロピル	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
フタル酸ジヘキシル	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
フタル酸ジシクロヘキシル	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
ベンゾ(a)ピレン	0/5	0/5(4/5)	0/12(6/11)	0/12(6/11)
2,4-ジクロロフェノール	1/5	0/5(0/5)	2/12(0/11)	2/12(0/11)
ベンゾフェノン	2/5	3/5(1/5)	3/12(3/11)	3/12(2/11)
4-ニトロトルエン	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	1/12(1/11)
オクタクロスレン	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
n-ブチルベンゼン	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)
ポリ臭化ビフェニル類	0/5	0/5(0/5)	0/12(0/11)	0/12(0/11)

() は底質調査結果

調査地点：109水系 126地点（別表-1）

調査時期：9～11月

調査対象物質：基本調査対象物質（表3-2）

追加調査対象物質（表3-3）

表3-2 基本調査対象物質

分類	No	物質名	主な用途
アルキルフェノール類	1	4-t-オクチルフェノール	界面活性剤の原料 / 分解生成物
	2	ノニルフェノール	
ビスフェノールA	3	ビスフェノールA	樹脂の原料
人畜由来ホルモン	4	17 - エストラジオール	-

表3-3 追加調査対象物質

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

3-2. 底質調査

底質調査は、表3-4に示す主要河川9河川（阿武隈川、江戸川、多摩川、綾瀬川、信濃川、北陸荒川、庄内川、淀川、筑後川）の代表地点14地点において実施する。調査対象物質は、基本調査対象物質に加えて、表3-3に示す5物質を追加調査対象物質として調査する。

調査地点：9河川 14地点（表3-4）

調査時期：9～11月

調査対象物質：基本調査対象物質（表3-2）

追加調査対象物質（表3-3）

表3-4 底質調査地点

水系名	河川名	調査地点名
阿武隈川	阿武隈川	須賀川
		阿武隈橋
		岩沼
利根川	江戸川	江戸川水門
	綾瀬川	内匠橋
多摩川	多摩川	拝島橋
		多摩川原橋
		田園調布堰
信濃川	信濃川	平成大橋
荒川（北陸）	荒川	旭橋
庄内川	庄内川	枇杷島橋
淀川	淀川	枚方大橋
筑後川	筑後川	三隈大橋
		瀬の下
合計	（9河川）	（14地点）

印は、魚類調査も行う地点

3-3. 流入実態調査

平成11年度に実施した流入実態調査を踏まえ、本川に流入する支川、樋管、下水処理水や、本川での挙動等に関する詳細な流入実態調査を実施する。

調査対象河川：多摩川、淀川

調査時期：9～11月

調査対象物質：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、17-エストラジオール

* なお、同時に採水試料を室内で静置又は攪拌した場合の濃度変化を調べること等により、検討の基礎資料とする。

3-4. 魚類調査

1) 調査地点

同一地点でのデータを蓄積するため、平成 10～11 年度の調査地点で実施する。ただし、調査地点数は平成 10～11 年度の調査結果を考慮して選定した。

- ・平成 10～11 年度の調査でコイの採捕数が多く、雄コイのビテロゲニンに関するデータの蓄積や環境との検証が可能な地点
- ・将来的にモニタリング調査などを実施する必要性が生じた場合、流域の状況（典型的な都市型河川や郊外型河川など）から対象地点になる可能性が考えられる地点

調査地点（以下の 5 河川 10 地点）

- ・阿武隈川：須賀川、阿武隈橋、岩沼
（理由）10 年度と 11 年度調査で雄コイのビテロゲニンレベルに差がみられたことから、さらにデータを蓄積、検証する必要があると考えられる。
- ・多摩川：拝島橋、多摩川原橋、田園調布堰
（理由）10 年度と 11 年度調査でビテロゲニンレベルが全般的に高く、典型的な都市型河川として今後もモニタリング的にデータを蓄積する必要があると考えられる。
- ・綾瀬川：内匠橋
（理由）水底質の調査結果では、環境ホルモン濃度が非常に高いものの、雄コイのビテロゲニンレベルは低く、さらにデータの蓄積、検証が必要と考えられる。
- ・北陸荒川：旭橋
（理由）11 年度調査では、当初対照地点になると考えたが、ビテロゲニンレベルが高い個体もみられたことから、さらにデータの蓄積、検証が必要と考えられる。
- ・筑後川：三隈大橋、瀬の下
（理由）10 年度と 11 年度調査でビテロゲニンレベルが全般的に高く、郊外型の河川として水質調査での分析項目以外（農薬など）の影響も考えられることから、さらにデータの蓄積、検証が必要と考えられる。

2) 調査時期及び回数

調査時期は、9 月末～11 月初旬の 1 回とする。

3) 調査内容及び方法

調査内容及び方法は、平成 11 年度調査と同じとする。

調査対象魚：コイ

採捕数：20 尾 / 地点を目安

分析項目：実施内容は平成 11 年度調査と同じ。

ビテロゲニン分析（雌雄とも全個体の実施を基本）

4. 調査方法

4-1. 水質・底質調査

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、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する。また、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、試料ピンに採取するなど細心の注意を払う。

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する。

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-t-オキシルフェノール	固相抽出後、酢酸メチル溶出・濃縮後ヘキサンに転溶、脱水乾固後、KOH 存在下でエチル化して GC/MS-SIM で測定	0.01
ニルフェノール		0.1
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	0.01
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
4-t-ブチルフェノール	4-t-オキシルフェノール、ニルフェノールと同時測定	0.01
ベンゾ (a) ピレン	塩化ナトリウムを加えてヘキサン抽出後、脱水・濃縮後、GC/MS-SIM で測定	0.01
ベンゾフェノン		0.01
17 β -エストラジオール エチルエストラジオール エストロン	(LC/MS 法) 固相抽出・カラムクリーンアップ後、濃縮・乾固し、メタノールに溶解させ、LC/MS で測定 (注) 分析法については現在検討中	0.001

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-t-オクチルフェノール	メタノール抽出後 NaCl 溶液転溶、ジクロロメタン抽出し乾固後、KOH 存在下でエチル化、ケン化後カラムクロマトグラフで精製し、GC/MS-SIM で測定	1.0
ノルフェノール		3.0
ビスフェノール A	オクチルフェノール、ノルフェノールと同時測定	0.2
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
4-t-ブチルフェノール	4-t-オクチルフェノール、ノルフェノールと同時測定	1.0
ベンゾ(a)ピレン	アルカリ分解後、ヘキサンで抽出、脱水・濃縮後カラムクロマトで精製後、GC/MS-SIM で測定	1.0
ベンゾフェノン	水蒸気蒸留後、留出液に塩化ナトリウムを加えヘキサン抽出、シリカゲルカラムで精製後、GC/MS-SIM 測定	1.0
17 β -イストラジオール エチルイストラジオール エストロン	(LC/MS 法) メタノール抽出しカラムクリーンアップ後、濃縮・乾固し、メタノールに溶解させ、LC/MS で測定 (注) 分析法については現在検討中	0.1

3) 精度管理

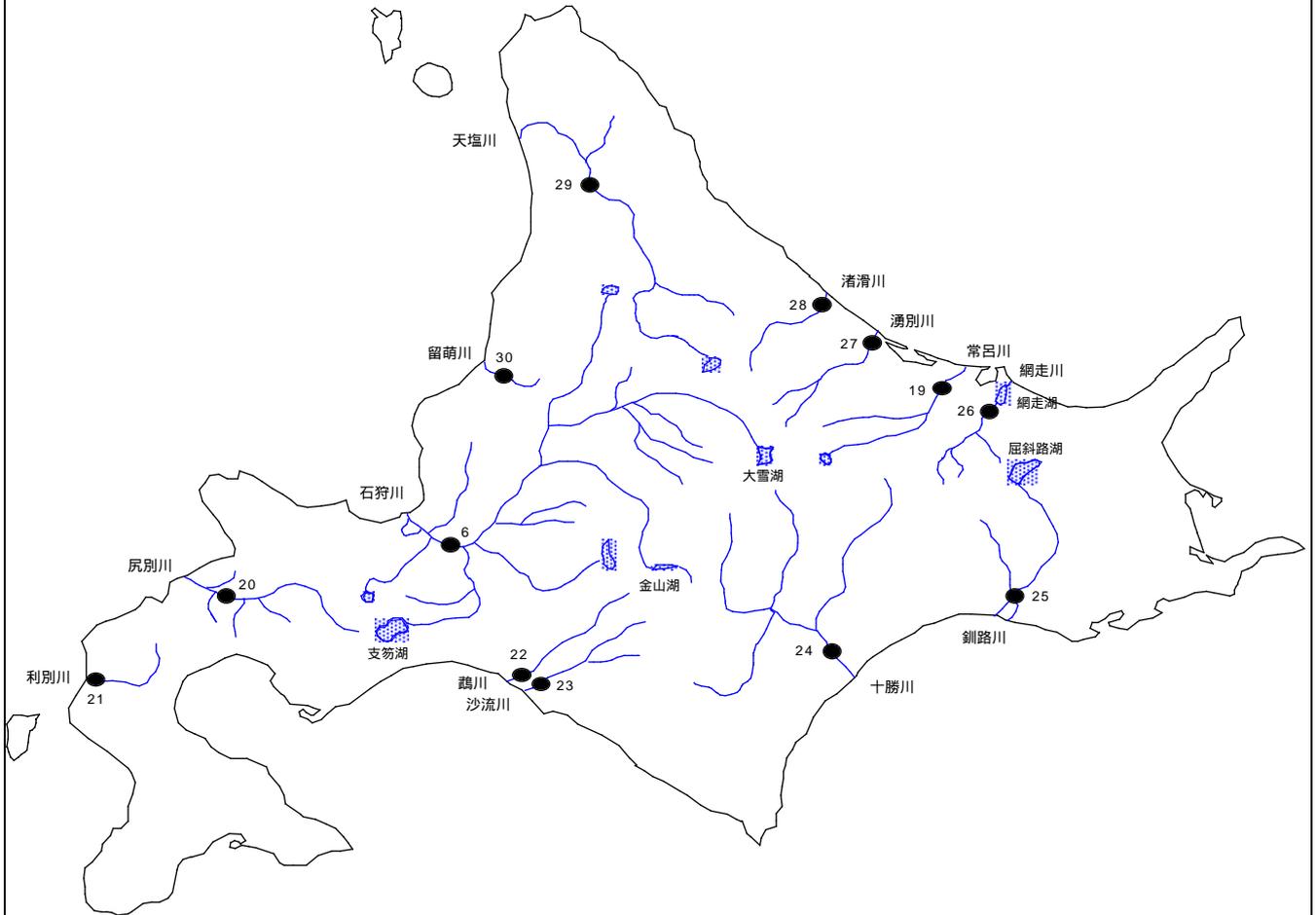
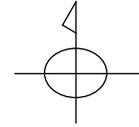
本調査の対象となる物質は、非常に低濃度であるため、精度管理に細心の注意が必要となる。このため調査の実施に当たっては、下記の精度管理を行う。

- ・ 繰り返し測定による検出下限値の確保
- ・ クロスチェック
- ・ 二重測定

4-2 . 魚類調査

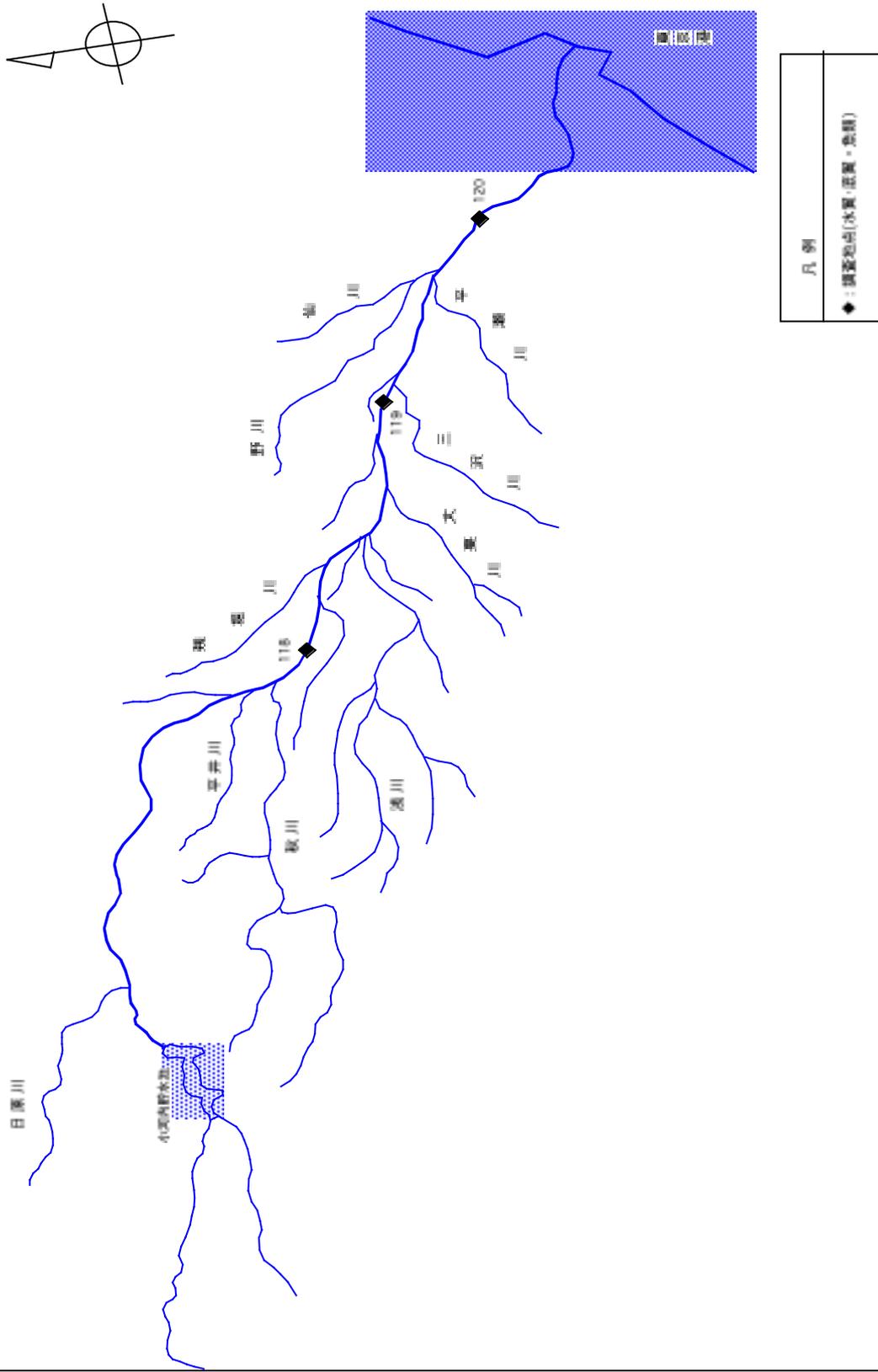
ビデロゲニンの濃度は、捕獲したコイから採血した血液を、遠心分離により血清を分離し、この血清を抗原抗体反応を用いた ELISA 法により測定することにより求める。

調査地点位置図(北海道)

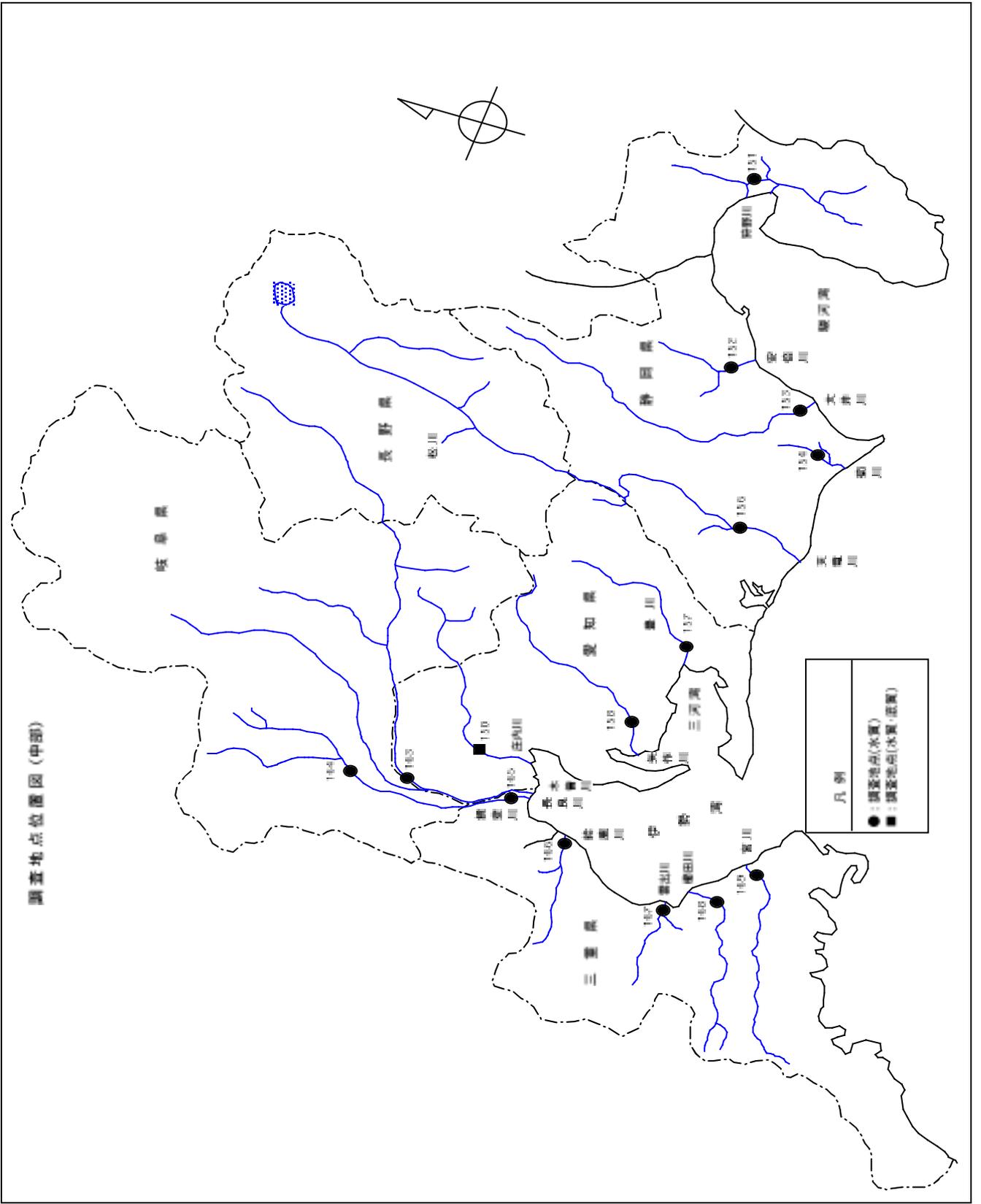


凡例	
●	: 調査地点(水質)

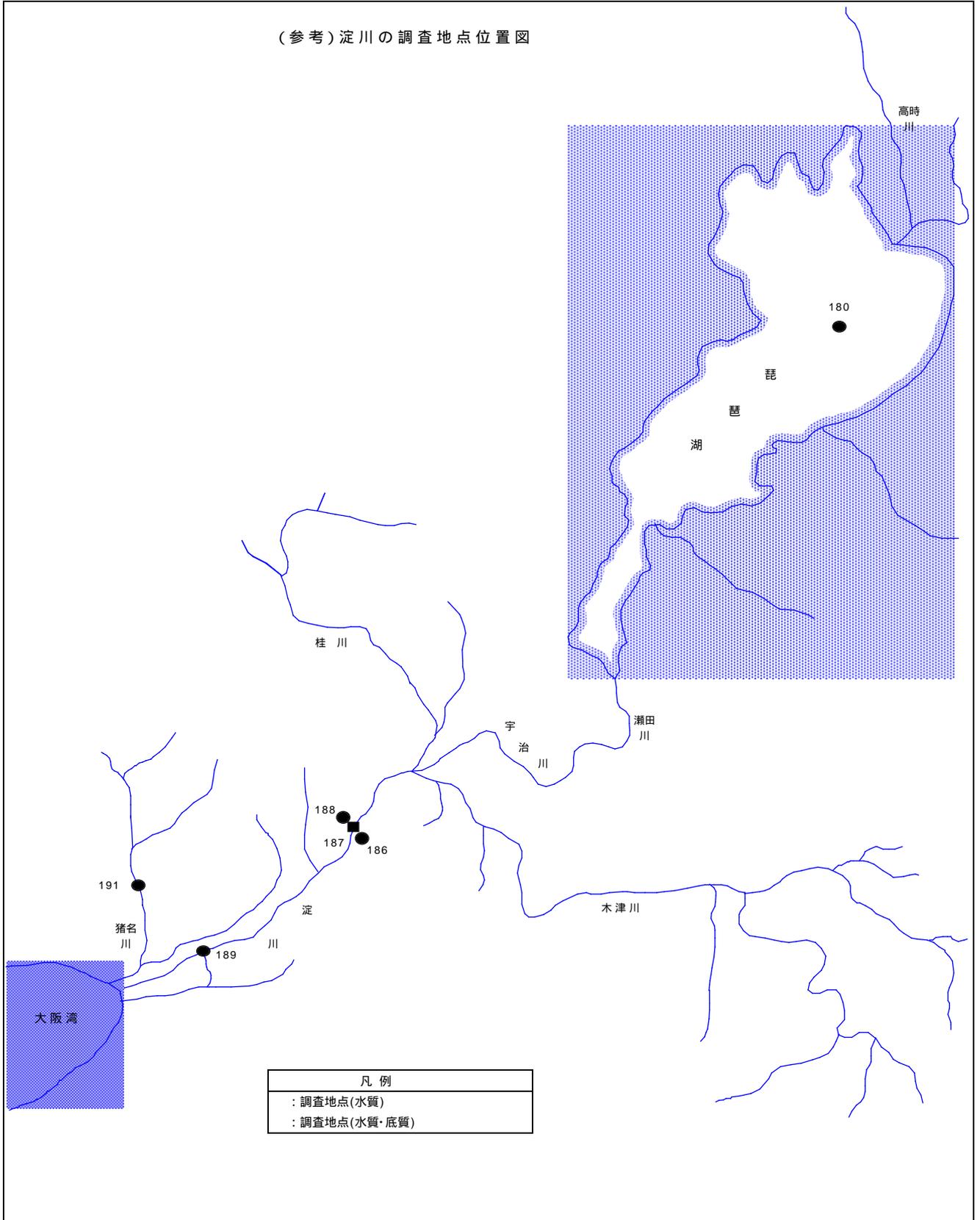
(参考) 多摩川の調査地点位置図



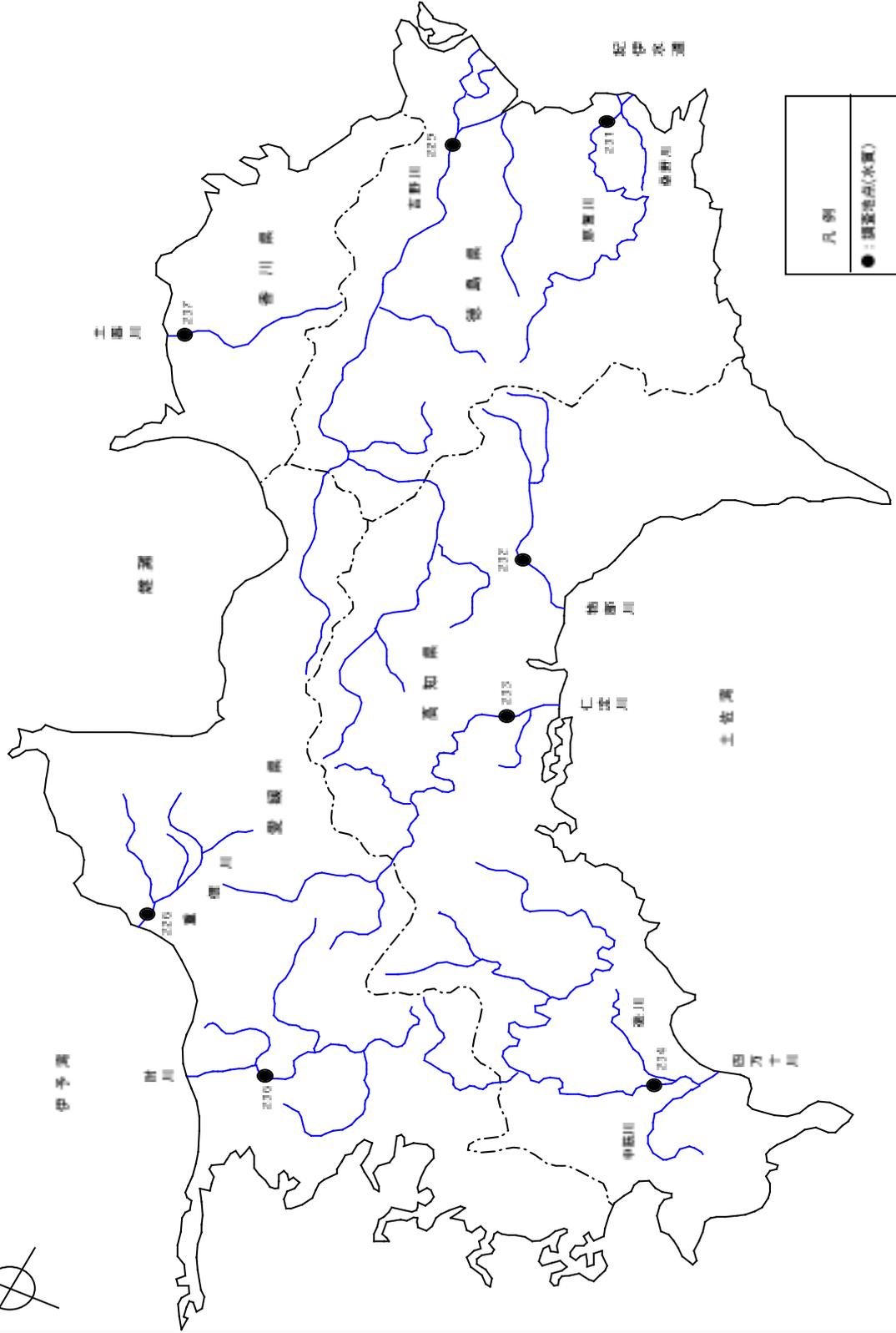
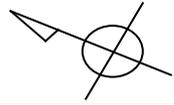
調査地点位置図 (中図)



(参考)淀川の調査地点位置図

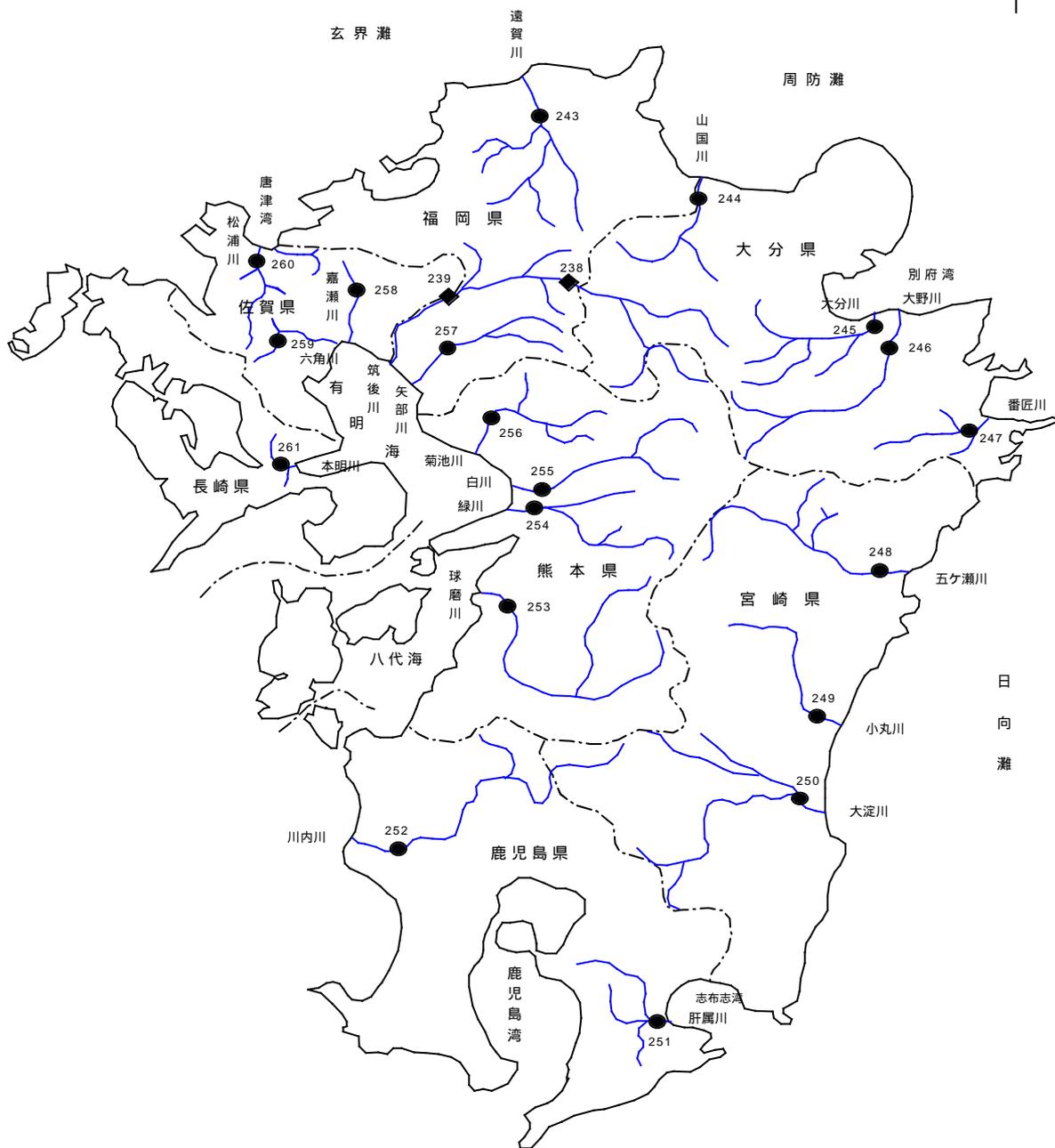
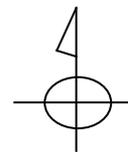


調査地点位置図(西国)



凡例
●: 調査地点(水質)

調査地点位置図(九州)



凡例	
●	: 調査地点(水質)
◆	: 調査地点(水質・底質・魚類)