

ダイオキシン類・環境ホルモン実態把握調査

1. ダイオキシン類実態把握調査

1. 1 調査目的

本調査は、ダイオキシン類に係る環境調査の一環として、関東地方の一級河川及び湖沼等における汚染状況の把握を行い、今後、ダイオキシン類汚染のモニタリング及び浄化対策の検討を行う上での基礎資料とすることを目的に実施した。

本報告は平成26年度に行った水質・底質の調査結果をとりまとめたものである。

1. 2 過去の経緯

本調査は、「ダイオキシン類対策特別措置法」（平成11年7月20日公布）を受け、平成11年9月に実施した調査が初回であった。その調査は、水質の環境基準値設定に関する調査であった。水質環境基準値は同年12月に設定され、翌年1月15日施行された。12年2月に実施した実態把握調査からが公共用水域の環境基準値設定を踏まえた調査となった。底質の環境基準値は平成14年7月に設定された。

平成12年度、13年度調査は、公共用水域のダイオキシン類監視という目的の実態把握調査の外、詳細調査も実施し、得られた調査結果は国土交通省河川局が平成15年6月に策定した「河川、湖沼等におけるダイオキシン類常時監視マニュアル（案）」、「河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル（案）」の基礎資料として活用されている。

平成15年度からは、「河川、湖沼等におけるダイオキシン類常時監視マニュアル」（案）に基づいて、基準監視地点は年1回、補助監視地点は3年に1回の調査となった。また過去の調査結果で環境基準値の1/2（要監視濃度）を越えた値を観測された地点については重点監視状態にある地点として位置づけられ、年4回の調査を実施することとなった。

1. 3 調査概要

平成26年度は管内8水系16河川33調査地点で水質を、29地点で底質を調査した。

（1）調査地点数

1）公共用水域水質調査

基準監視地点・・・16地点（内 重点監視地点4地点）

補助監視地点・・・16地点（内 重点監視地点5地点）

その他・・・1地点（綾瀬川八条大橋）

合計 33地点（内 重点監視地点9地点）

2）公共用水域底質調査

基準監視地点・・・16地点（内 重点監視地点0地点）

補助監視地点・・・13地点（内 重点監視地点0地点）

合計 29地点（内 重点監視地点0地点）

（2）調査日

調査日を試料採取日とし表－1に示す。底質調査は秋期に水質調査と共に実施している。但し、補助監視地点で水質重点監視地点となっている地点については、底質調査を実施していない地点もある。

表－1 平成26年度調査実施日

水系名	河川名	調査地点	都道府県名	水質調査				底質調査
				春期	夏期	秋期	冬期	
利根川	利根川	利根大堰	群馬県・埼玉県	—	—	10月28日	—	10月28日
	利根川	佐原(水郷大橋)	茨城県・千葉県	—	—	10月29日	—	10月29日
	利根川	利根川河口堰	茨城県・千葉県	—	—	10月29日	—	10月29日
	渡良瀬川	三国橋	茨城県・栃木県	—	—	10月28日	—	10月28日
	鬼怒川	五十里ダム	栃木県	—	—	10月28日	—	10月28日
	鬼怒川	滝下橋	茨城県	—	—	10月28日	—	10月28日
	小貝川	文巻橋	茨城県	6月3日	8月6日	10月28日	12月13日	10月28日
	江戸川	江戸川水門(上)	千葉県・東京都	5月19日	8月4日	10月29日	12月24日	10月29日
	中川	潮止橋	埼玉県	5月19日	8月4日	10月29日	12月25日	—
	中川	飯塚橋	東京都	5月19日	8月4日	10月29日	12月24日	10月29日
	中川	高砂橋	東京都	5月19日	8月4日	10月29日	12月24日	—
	綾瀬川	槐戸橋	埼玉県	5月20日	8月5日	10月28日	12月25日	10月28日
	綾瀬川	手代橋	埼玉県	5月20日	8月5日	10月28日	12月25日	—
	綾瀬川	内匠橋	埼玉県・東京都	5月20日	8月5日	10月28日	12月25日	10月28日
	綾瀬川	八条大橋		—	—	10月28日	—	—
	霞ヶ浦	湖心	茨城県	—	—	10月29日	—	10月29日
	霞ヶ浦	釜谷沖	茨城県	—	—	10月29日	—	10月29日
荒川	荒川	治水橋	埼玉県	—	—	10月28日	—	10月28日
	荒川	秋ヶ瀬取水堰(上)	埼玉県	—	—	10月28日	—	10月28日
	荒川	堀切橋	東京都	5月29日	8月27日	10月28日	12月11日	10月28日
久慈川	久慈川	榑橋	茨城県	—	—	10月28日	—	10月28日
	久慈川	久慈大橋	茨城県	—	—	10月28日	—	10月28日
那珂川	那珂川	下国井	茨城県	—	—	10月28日	—	10月28日
	那珂川	海門橋	茨城県	—	—	10月28日	—	10月28日
多摩川	多摩川	羽村堰	東京都	—	—	10月29日	—	10月29日
	多摩川	田園調布堰	東京都・神奈川県	—	—	10月29日	—	10月29日
	多摩川	大師橋	東京都・神奈川県	—	—	10月29日	—	10月29日
鶴見川	鶴見川	亀の子橋	神奈川県	—	—	10月28日	—	10月28日
	鶴見川	臨港鶴見川橋	神奈川県	—	—	10月28日	—	10月28日
相模川	中津川	宮ヶ瀬ダム	神奈川県	—	—	10月28日	—	10月28日
	相模川	馬入橋	神奈川県	—	—	10月28日	—	10月28日
富士川	富士川	三郡西橋	山梨県	—	—	10月29日	—	10月29日
	富士川	富士川橋	静岡県	—	—	10月29日	—	10月29日

3) 分析方法

1) 公共用水域水質

日本工業規格「工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法JIS K0312:2008」により行った。

2) 公共用水域底質

「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル、平成21年3月 環境省水・大気環境局水環境課」により行った。

(4) 精度管理

ダイオキシン類が環境中に存在する濃度は極微量である。また、本調査は全国調査であるので、調査にあたっては「ダイオキシン類調査における品質管理マニュアル」(河川局河川環境課)(以下「品質管理マニュアル」という。)に従い、試料採取や分析における精度管理の確保に努めた。

1) 試料採取の精度管理

①留意事項の遵守

本調査の試料採取は、各調査地点の管轄事務所が試料採取を担当している。そこで試料採取に関する留意事項を作成し、どの調査地点においても、一定の水準で試料採取した。また、試料採取時には各事務所の担当職員が立会い、濁りや油膜の有無を確認し、試料採取の判断、採取箇所を確認及び指示を行うと共に、試料採取に関する留意事項の遵守を確認している。

②品質管理計画書の作成

試料採取機関は、試料採取に関する品質管理計画書作成し、各事務所担当者及び関東技術事務所に提出した。品質管理計画書の記載事項は、品質管理マニュアルに定められており、それに従い、試料採取器具の洗浄方法や採取場所の選定及び採取方法、試料採取量、二重測定の有無等を明記することとなっている。これらの記載内容が留意事項から逸脱していないことを各事務所担当者が確認して、試料採取を試料採取機関に指示した。

2) 分析の精度管理

①品質管理計画書及び報告書の作成

品質管理計画書では、検出下限値、機器の安定性、分析工程毎の精度管理、汚染対策、二重測定等を明記して作成し、調査着手前に提出した。調査実施中においては、その実施内容を精度管理報告書として作成した。その結果は外部精度管理で精査された。

(5) 評価設定濃度

調査結果は、環境基準値及び要監視濃度を用いて評価を行った。

○水質 環境基準値：1 pg-TEQ/L 要監視濃度：0.5 pg-TEQ/L

○底質 環境基準値：150 pg-TEQ/g-dry 要監視濃度：75 pg-TEQ/g-dry

なお毒性等量（TEQ）は、WHO-TEF（2007）を用いている。

1. 4 調査結果

(1) 公共用水域水質調査結果

「河川、湖沼等におけるダイオキシン類常時監視マニュアル（案）」では、常時監視の規程について「水質調査方法」（昭和46年9月30日付け環水管第30号）に準じて行うこととしている。これによると、人の健康の保護に関する環境基準では年間平均値での評価（平成5年3月環境庁告示17号）となっている。

26年度調査の年平均値の範囲は0.067pg-TEQ/L（鬼怒川 五十里ダム、多摩川 羽村堰、田園調布堰、中津川 宮が瀬ダムの各地点）～1.3pg-TEQ/L（綾瀬川 槐戸橋地点）であった。25年度調査結果（0.067pg-TEQ/L～1.2pg-TEQ/L）と比較すると、最低濃度は同値であり、該当調査地点数は25年度より1地点増加した。最高濃度は0.1pg-TEQ/L高くはなったが、近い値であった。また、環境基準値を越えた地点は、利根川水系綾瀬川槐戸橋（1.3pg-TEQ/L）・手代橋（1.1pg-TEQ/L）の2地点であり、25年度調査と同一の調査地点であった。

(2) 公共用水域底質調査結果

26年度調査で環境基準値を超えた地点はなかった。また年間平均値の濃度範囲は0.21pg-TEQ/g（多摩川 羽村堰、富士川 富士川橋）～50pg-TEQ/g（綾瀬川 槐戸橋地点）であった。前年度の調査結果（0.21pg-TEQ/g～27pg-TEQ/g）と比較すると、最低濃度は同値であり、該当調査地点数は25年度より1地点増加した。最高濃度は、昨年度のほぼ2倍に近い値であった。しかし、槐戸橋は補助監視地点であるので3年に1回の観測であり、一概に比較はできない。

(3) 重点監視地点調査結果

調査結果は表-2のとおりである。参考として昨年度の調査結果を示した。なお、網掛けの部分は要監視濃度を上回った測定値である。重点監視地点は9地点であったが、25年度調査から新たに加わった江戸川水門(上)地点は、25年度に引き続き要監視濃度を連続8回下回ったので、2

7年度調査からは一般地点となる。

26年度調査では要監視濃度を上回った観測結果は、23検体／36検体（64％）、環境基準値を上回った観測結果は8検体／36検体（22％）であった。25年度は要監視濃度を上回った観測結果は23検体、環境基準値を上回った観測結果は、9検体であったので、ほぼ同様の傾向と言える。

表－2 重点監視地点調査結果一覧表

年度(平成)				25				26			
水系	河川	地点		春期	夏期	秋期	冬期	春期	夏期	秋期	冬期
利根川	小貝川	文巻橋	水質	0.55	0.29	0.60	0.15	0.19	0.36	0.40	0.50
利根川	江戸川	江戸川水門(上)	水質	0.11	0.23	0.10	0.10	0.12	0.17	0.087	0.078
利根川	中川	潮止橋	水質	1.2	1.5	0.85	0.46	0.62	0.68	0.40	0.39
利根川	中川	飯塚橋	水質	1.0	1.1	1.3	0.78	1.5	0.64	0.69	0.67
利根川	中川	高砂橋	水質	0.73	1.0	0.65	0.67	1.1	0.86	0.69	0.94
利根川	綾瀬川	槐戸橋	水質	2.2	1.2	0.60	0.63	2.9	1.1	0.97	0.27
利根川	綾瀬川	手代橋	水質	1.5	1.2	0.52	1.1	2.2	0.84	0.72	0.55
利根川	綾瀬川	内匠橋	水質	0.72	0.64	0.49	0.31	1.1	0.52	0.53	1.1
荒川	荒川	堀切橋	水質	0.25	0.33	0.45	0.35	0.30	0.62	2.0	0.31

1. 5 外部精度管理

ダイオキシン類調査は、調査結果の信頼性を確保することを目的に、外部精度管理を実施している。その手法は「品質管理マニュアル」にまとめられている。品質管理マニュアルでは、分析内容は全て品質管理報告書としてとりまとめ、その内容について予備精査を実施し、各期毎の全検体数中の5％程度を精査検体とすることになっている。なお、八条大橋は調査目的が異なるため（ダイオキシン類底質対策としての実験を平成15年度に本省が実施。その後の経過観察が目的である。）、外部精度管理の対象とはしない。

26年度調査においては、春期調査では9検体中6検体、夏期調査では7検体が、要監視濃度を超過していた。また、秋期調査の水質では要監視濃度を超過したのは6検体であった。要監視濃度を上回った検体については、「高濃度」という扱いで、精査対象となる。底質については要監視濃度を上回った調査地点はなかったので、全検体で最も高い値を示した槐戸橋、過年度よりも濃度が高かった秋ヶ瀬堰(上)及び榊橋を精査対象検体とした。以下に精査対象となった検体を示す。

春期水質	潮止橋、飯塚橋、高砂橋、槐戸橋、手代橋、内匠橋	抽出割合：67％
夏期水質	潮止橋、飯塚橋、高砂橋、槐戸橋、手代橋、内匠橋、堀切橋	抽出割合：78％
秋期水質	飯塚橋、高砂橋、槐戸橋、手代橋、内匠橋、堀切橋	抽出割合：19％
底質	槐戸橋、秋ヶ瀬堰(上)、榊橋	抽出割合：10％

精査対象検体は、「関東地方整備局精度管理委員会」（以下「委員会」という。）において審議され、確定値の判断を仰いだ。委員会は2回開催し1回目は春・夏期調査を対象とし、2回目は秋調査を対象とした。また精査対象検体以外の検体についての確定値判断は、委員会での指摘事項を踏まえた品質管理報告書となっていることを確認できれば確定値と判断することとした。なお冬期調査結果は、第1回目の委員会において、精査対象検体以外の検体と同様に扱うことが了承された。

精査対象検体に対する委員会での指摘は、クロマトグラムのピーク処理についてが主な内容であった。委員会の指摘に沿ったピーク処理を行った結果、観測値に変わりはない。

全ての検体において、再分析や再調査の要請はなく、確定値として本省及び各都県へ観測結果を報告した。また、水文水質データベースに登録した。

2. 環境ホルモン実態把握調査

2. 1 調査目的

本調査は、ヒトを含む生物の生殖機能に重大な影響を及ぼすおそれのある内分泌かく乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）に係る環境調査の一環として、関東地方の一級河川及び湖沼等における継続調査を行うことにより、生態系保全の観点から当該物質の動向の概略を把握し、今後の対策を検討する上での基礎資料とすることを目的に実施した。本報告は平成26年度に行った水質・底質の調査結果をとりまとめたものである。

2. 2 過去の経緯

本調査は、平成10年度および11年度調査では「環境ホルモン戦略計画SPEED'98」に取り上げられた物質の中から最高27項目31物質を対象とし、広範囲な調査地点で実施した。その調査結果を踏まえ12年度からは調査対象物質や調査地点を絞り込んだ調査となった。また11年度、12年度及び13年度調査では、調査対象物質が河川へ流入する経路を把握する事を目的とした流入経路調査、河川中の動態を明らかにするための形態調査や分解実験等も実施した。

これらの結果等を踏まえ、平成14年度河川局では、「環境ホルモン戦略計画SPEED'98」に取り上げられた物質の国内生産量、環境中での検出状況、女性ホルモン作用及び作用の強さ等を整理し、①魚類に対する内分泌かく乱作用が確認されている2物質、②文献等において内分泌かく乱作用が確認されたと報告されている3物質、③内分泌かく乱作用が疑われており過去の調査において検出率が比較的多かった3物質、計8物質を調査対象物質とした。また重点調査濃度の設定や調査頻度の考え方等も整理し、今後の調査方法（ローリング調査（数年に1回の調査）による監視、重点調査濃度による監視）を決定した。なお、今後の調査方法は、平成20年3月の見直しで、調査対象物質や重点調査濃度による監視の調査頻度について、平成24年5月の見直しでは、重点調査濃度の見直しを行っている。

また、ノニルフェノールは「水生生物の保全に係る水質環境基準の項目追加等に係る環境省告示」（平成24年8月）により、水質環境基準項目へ移行し、4-*t*-オクチルフェノールは「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について」（平成25年3月）により、水生生物の保全に係る要監視項目へ移行した。

2. 3 調査概要

26年度調査は、4水系7地点で実施した。以下にローリング調査による監視及び重点調査濃度による監視の調査頻度、対象項目、調査地点を示す。

【ローリング調査による監視】

○調査頻度：6年に1回。

○対象項目：環境省のリスク評価、文献等で内分泌かく乱作用が確認されている、ビスフェノールA、17βエストラジオール、エストロン、また、魚類への内分泌かく乱作用が推測されているo,p-DDTを水質対象項目とした。

既往の底生生物、魚類等の影響、内分泌かく乱化学物質の挙動について未解明な部分が多いが、平成13年度調査において検出率が高く、また、「発がん性が高い物質」に分類されていること、またダイオキシン類様の作用を及ぼすことが知られていることから、ベン

ゾ（a）ピレンを、底質対象項目とした。

【重点調査濃度による監視】

○調査頻度：1年に1回

○対象項目：エストロン

○対象地点：内匠橋、多摩川原橋、田園調布堰、亀の子橋、馬入橋

2. 4 調査結果

表－3に調査結果を示す。網掛けしている部分は重点調査濃度を上回った地点である。内匠橋・多摩川原橋・田園調布堰・亀の子橋が重点調査濃度を上回った。なお、馬入橋は昨年に引き続き重点調査濃度を下回っているため、27年度調査結果如何では一般調査地点となる可能性が出てきた。

表－3 環境ホルモン調査結果一覧表

水系名	河川名	調査地点名	採水日	ビスフェノールA μg/L	エストロン (LC/MS/MS法) μg/L	17β-エストラジオール (LC/MS/MS法) μg/L	o,p'-DDT μg/L	ベンゾ(a)ピレン μg/kg
利根川	利根川	水郷大橋	10月29日	0.02	<0.0002	<0.0002	0.0000025	7.0
利根川	江戸川	江戸川水門(上)	10月29日	0.02	0.0003	<0.0002	0.0000038	21.0
利根川	綾瀬川	内匠橋	10月28日		0.0030			
多摩川	多摩川	多摩川原橋	10月29日		0.0054			
多摩川	多摩川	田園調布堰	10月29日		0.0026			
鶴見川	鶴見川	亀の子橋	10月28日		0.0075			
相模川	相模川	馬入橋	10月28日		0.0007			
検出下限値				0.01	0.0002	0.0002	0.0000005	1
重点調査濃度				24.7	0.0016	0.0015	0.0145	未設定

3. 考察

ダイオキシン類調査については、最低濃度や最低濃度となる調査地点は、ほぼ固定化してきている。また、比較的高い濃度を示す調査地点も限られてきている。調査年数は10カ年を越えており、「河川、湖沼等におけるダイオキシン類常時監視マニュアル（案）」では「補助監視地点を必要に応じて概ね10年毎に見なすものとする」となっている。また、環境基準値を超える要因は観測データのプロファイリングで農薬由来と推察されている。今後対策を検討するためには、自治体との連携した調査等が必要であると考えられる。

環境ホルモン調査については、新たな知見が加えられていく中で、「今後の調査方法」において調査頻度の見直しや重点調査濃度の見直しがなされている。外因性内分泌かく乱化学物質とはいえ、エストロンは人畜由来の女性ホルモンである。過去に調査した流入経路調査では、下水処理場でエストロンを処理しきれていないことがわかっており、今後下水道処理施設における画期的な技術が実現できれば、エストロンの検出も低くなるものと思われる。なお、ダイオキシン類調査同様、エストロンが比較的高い値を示す地点は固定化してきている。

4. 今後の計画

関東地整管内の直轄河川管理区域で調査を継続し、今後のダイオキシン類及び環境ホルモン対策を検討していく上での基礎資料としていく予定である。

環境技術課