

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25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日に施行された。平成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)に基づき、基準監視地点は年1回、補助監視地点は3年に1回の調査を実施することとなった。なお、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ている。

1. 3 調査概要

平成25年度は管内8水系21河川34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

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・・・17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 34地点(内 重点監視地点9地点)

2) 公共用水域底質

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。秋期に水質と底質の調査を実施している。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、底質の調査を実施していない地点もある。

表1 平成25年度調査実施日

水系名	河川名	調査地点	都道府県名	水質				底質
				春期	夏期	秋期	冬期	
利根川	利根川	藤原ダム	群馬県	—	—	H25.10.22	—	H25.10.22
	烏川	岩倉橋	群馬県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
	利根川	坂東大橋	群馬県・埼玉県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	利根川	布川(栄橋)	茨城県・千葉県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
	利根川	佐原(水郷大橋)	茨城県・千葉県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
	渡良瀬川	三国橋	茨城県・栃木県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	鬼怒川	川治ダム	栃木県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	鬼怒川	滝下橋	茨城県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
	小貝川	文巻橋	茨城県	H25.5.16	H25.8.28	H25.10.8	H25.12.5	H25.10.7
	江戸川	江戸川水門(上)	千葉県・東京都	H25.5.16	H25.8.23	H25.10.7	H25.12.5	H25.10.7
	中川	潮止橋	埼玉県	H25.5.16	H25.8.23	H25.10.7	H25.12.5	—
	中川	飯塚橋	東京都	H25.5.16	H25.8.23	H25.10.7	H25.12.5	H25.10.7
	中川	高砂橋	東京都	H25.5.16	H25.8.23	H25.10.7	H25.12.5	H25.10.7
	綾瀬川	槐戸橋	埼玉県	H25.5.17	H25.8.9	H25.10.8	H25.12.6	—
	綾瀬川	手代橋	埼玉県	H25.5.17	H25.8.9	H25.10.8	H25.12.6	—
	綾瀬川	内匠橋	埼玉県・東京都	H25.5.17	H25.8.9	H25.10.8	H25.12.6	H25.10.8
	霞ヶ浦	湖心	茨城県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	霞ヶ浦	釜谷沖	茨城県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
荒川	荒川	久下橋	埼玉県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	荒川	治水橋	埼玉県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	荒川	笹目橋	埼玉県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	荒川	堀切橋	東京都	H25.5.17	H25.8.9	H25.10.7	H25.12.6	—
久慈川	久慈川	榑橋	茨城県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	里川	新落合橋	茨城県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
那珂川	那珂川	下国井	茨城県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	桜川	駅南小橋	茨城県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
多摩川	多摩川	多摩川原橋	東京都	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	多摩川	田園調布堰	東京都・神奈川県	—	—	H25.10.7	—	H25.10.7
	浅川	長沼橋	東京都	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
鶴見川	鶴見川	亀の子橋	神奈川県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
	相模川	馬入橋	神奈川県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
富士川	富士川	南部橋	山梨県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8
	富士川	富士川橋	静岡県	—	—	H25.10.8	—	H25.10.8

(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
の確認及び指示をし、試料採取に当たっては留意事項の遵守を確認した。

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。

25年度調査の年平均値の範囲は0.067pg-TEQ/L（利根川 藤原ダム、川治ダム、富士川 南部、富
士川橋の各地点）～1.2pg-TEQ/L（綾瀬川 槐戸橋地点）であった。24年度調査結果（0.067pg-TEQ/L
～2.2pg-TEQ/L）と比較すると、最低濃度地点数は2箇所増加し、最高濃度は1.0pg-TEQ/L低下した。
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地点（1.2pg-TEQ/L）・手代橋地点（1.1p
g-TEQ/L）の2地点であったので、24年度調査の7地点と比較すると5箇所減った。

(2) 公共用水域底質調査結果

25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
（富士川水系富士川 富士川橋）～27pg-TEQ/g（霞ヶ浦 湖心）であった。前年度の調査結果（0.
21pg-TEQ/g～25pg-TEQ/g）と比較すると、最低濃度地点は24年度と同様、1箇所のみであった。
また最高濃度は昨年度の測定値とほぼ近い値であった。

(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、太文字は要監
視濃度を上回った測定値、アンダーバー付き太文字は環境基準値を上回った測定値を示す。

25年度調査では、24年度調査で新たに重点監視地点となった2地点（文巻橋、江戸川水門

(上) が追加されたので、9 地点実施した。江戸川水門 (上) 地点及び掘切橋地点では、全期の調査で要監視濃度を下回った。24 年度調査で実施した 30 検体中 15 検体 (50%) が環境基準値を上回っていたが、25 年度調査では 36 検体実施し、内 9 検体 (25%) が環境基準値を上回った。

表 2 重点監視地点調査結果一覧表

水系名	河川名	調査 地点名	ダイオキシン類 (pg-TEQ/L)							
			H 2 4				H 2 5			
			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	—	—	0.99	—	0.55	0.29	0.60	0.15
		江戸川水門 (上)	—	—	0.53	—	0.11	0.23	0.10	0.10
	中川	潮止橋	2.1	0.91	0.77	0.85	1.2	1.5	0.85	0.46
		飯塚橋	1.8	0.74	1.7	1.0	1.0	1.1	1.3	0.78
		高砂橋	1.3	1.1	1.2	0.76	0.73	1.0	0.65	0.67
	綾瀬川	槐戸橋	4.2	2.4	1.5	0.64	2.2	1.2	0.60	0.63
		手代橋	3.0	3.0	1.6	0.76	1.5	1.2	0.52	1.1
内匠橋		3.2	3.3	0.62	1.5	0.7	0.64	0.49	0.31	
荒川	荒川	堀切橋	0.76	0.57	0.44	0.5	0.25	0.33	0.45	0.35

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 15 年度に本省が実施し、その後の経過観察地点)、外部精度管理の対象とはしない。

25 年度調査においては、春期調査では 9 検体中 7 検体、夏期調査では 6 検体が、要監視濃度を超過していた。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。また、秋調査では「高濃度」以外の検体についても水質並びに底質共に、2 検体を精査対象とした。以下に精査対象となった検体を示す。

春期水質 文巻橋、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%

夏期水質 潮止橋、飯塚橋、高砂橋、槐戸橋、手代橋、内匠橋 抽出割合：67%

秋期水質 文巻橋、潮止橋、飯塚橋、高砂橋、槐戸橋、手代橋 (以上高濃度検体)

新落合橋 (過年度より高めの測定値)

馬入橋 (過年度と異性体組成が異なる) 計 8 検体 抽出割合：24%

底質 川治ダム (過年度より低濃度)、霞ヶ浦湖心 (全検体中最高濃度)

新落合橋 (過年度より高濃度) 南部 (過年度と異性体組成が異なる) 抽出割合：14%

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。また精査対象以外の検体についての確定値判断は、業務 (ダイオキシン類調査に関する精度管理検討業務) において、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となった。

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攪乱化学物質（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ない、生態系保全のために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25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攪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攪乱作用が確認されたと報告されている3物質、③内分泌攪乱作用が疑われており過去の調査において検出率が比較的多かった3物質、計8物質を調査対象物質とし、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、「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、ノニルフェノールは水質環境基準項目となった。

2. 3 調査概要

25年度調査は、6水系12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、文献等で内分泌攪乱作用が確認または強く推測されている、4-t-オキシルフェノール、17βエストラジオール、エストロン、また、魚類への内分泌攪乱作用が推測されているo,p-DDTを水質対象項目。

既往の底生生物、魚類等の影響、内分泌攪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かったベンゾ（a）ピレンを底質対象項目。

【重点調査濃度による監視】

過去の調査において、環境省のリスク評価、文献等で内分泌攪乱作用が確認されている物質が1回でも重点調査濃度以上を示した物質について年1回の調査を行うこととなる。なお、3年を連続して重点調査濃度を下回った場合は、一般調査地点となり、6年に1回の調査となる。

2. 4 調査結果

表3に調査結果を示す。

エストロンについては、内匠橋・多摩川原橋・田園調布堰・亀の子橋・馬入橋の各調査地点が重点調査濃度による監視地点となっており、24年度調査までは重点調査濃度を上回る調査結果であったが、25年度調査においては、重点調査濃度を上回る地点はなかった。

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	環境ホルモン					
			水質					底質
			4-tert-オクチルフェノール	ビスフェノールA	17β-エストラジオール	エストロン	o,p'-DDT	ベンゾ(a)ピレン
			(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(μg/L)	(ng/L)	(μg/kg)
利根川	綾瀬川	内匠橋	-	-	-	<0.0001	-	-
多摩川	多摩川	多摩川原橋	-	-	-	<0.0001	-	-
	多摩川	田園調布堰	-	-	-	0.0001	-	-
鶴見川	鶴見川	亀の子橋	-	-	-	<0.0001	-	-
相模川	相模川	馬入橋	<0.005	0.014	<0.0001	<0.0001	0.0018	1.7
富士川	富士川	富士川橋	<0.005	<0.005	<0.0001	<0.0001	0.0014	<0.5
検出下限値			0.01	0.01	0.0002	0.0002	0.0005	1
報告下限値(検出下限値の1/2)			0.005	0.005	0.0001	0.0001	0.00025	0.5
重点調査濃度			0.996	24.7	0.0015	0.0016	14.5	未設定

3. 考察

ダイオキシン類調査については、最低濃度を観測する調査地点や測定値は、ほぼ固定化してきていると思われる。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、実態は把握されたと思われる。法による常時監視なので調査は必要であるが、補助監視地点の見直しや、調査頻度等の見直しが必要と思われる。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業由来と推察されている。今後対策を検討するためにはデータの公開のほか、自治体との連携した調査等が必要であると考えます。

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」では調査頻度の見直しや重点調査濃度の見直しがされている。また、環境基準項目としての調査に移行する調査項目も現れてきた。これらは化学的物質であるが、エストロンは、人畜由来の女性ホルモンである。最近の調査では、エストロンだけが重点調査濃度を超え、しかも超える地点が数地点ある。しかしながら、25年度調査では、非常に低い測定値であった。これは、採水時の流況等、一過性のものなのか、或いは、下水道の高度処理化等によって、河川水中のエストロンの存在濃度が減少したのかは、今後の調査を引き続き実施し、見極めていく必要があると考えます。

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