

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27年度に行った水質・底質に含まれるダイオキシン類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。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27年度は管内8水系16河川43調査地点で水質を、39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3地点）

補助監視地点・・・26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 43地点（内 重点監視地点8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・・・23地点（内 重点監視地点0地点）

合計 39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 試料採取日

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	藤原ダム	群馬県			10月15日		10月15日
	利根川	矢木沢ダム	群馬県			10月1日		10月1日
	利根川	奈良俣ダム	群馬県			10月1日		10月1日
	利根川	相俣ダム	群馬県			10月15日		10月15日
	利根川	蕎原ダム	群馬県			10月15日		10月15日
	利根川	栗橋	茨城県・埼玉県			10月15日		10月15日
	利根川	佐原(水郷大橋)	茨城県・千葉県			10月16日		10月16日
	利根川	鎌子大橋	茨城県・千葉県			10月16日		10月16日
	利根川	品木ダム	群馬県			10月16日		10月16日
	神流川	下久保ダム	群馬県・埼玉県			10月1日		10月1日
	神流川	神流川橋	群馬県・埼玉県			10月2日		10月2日
	渡良瀬川	三国橋	茨城県・栃木県			10月15日		10月15日
	湯西川	湯西川ダム	栃木県			10月16日		10月16日
	鬼怒川	川俣ダム	埼玉県・東京都			10月16日		10月16日
	鬼怒川	滝下橋	茨城県			10月16日		10月16日
	小貝川	文巻橋	茨城県	5月20日	8月6日	10月8日	12月9日	10月8日
	江戸川	江戸川水門(上)	東京都・千葉県			10月1日		10月1日
	中川	潮止橋	埼玉県	5月22日	7月24日	10月16日	12月17日	10月16日
	中川	飯塚橋	東京都	5月22日	7月24日	10月1日	12月17日	10月1日
	中川	高砂橋	東京都	5月22日	7月24日	10月1日	12月17日	
	綾瀬川	槐戸橋	埼玉県	5月21日	7月23日	10月16日	12月4日	
	綾瀬川	八条大橋	埼玉県			10月16日		
	綾瀬川	手代橋	埼玉県	5月21日	7月23日	10月16日	12月4日	10月16日
	綾瀬川	内匠橋	埼玉県・東京都	5月21日	7月23日	10月16日	12月4日	10月16日
	霞ヶ浦	湖心	茨城県			10月16日		10月16日
	霞ヶ浦	釜谷沖	茨城県			10月1日		10月1日
	常陸利根川	外浪逆浦	茨城県			10月1日		10月1日
荒川	荒川	開平橋	埼玉県			10月15日		10月15日
	荒川	治水橋	埼玉県			10月15日		10月15日
	荒川	堀切橋	東京都	6月10日	8月6日	10月1日	12月15日	
	荒川	葛西橋	東京都			10月1日		10月1日
	久慈川	柳橋	茨城県			10月1日		10月1日
那珂川	山田川	東橋	茨城県			10月1日		10月1日
	那珂川	下国井	茨城県			10月1日		10月1日
	藤井川	上合橋	茨城県			10月1日		10月1日
多摩川	多摩川	拝島橋	東京都			10月1日		10月1日
	多摩川	田園調布堰	東京都			10月15日		10月15日
	浅川	高幡橋	東京都			10月1日		10月1日
鶴見川	鶴見川	亀の子橋	神奈川県			10月15日		10月15日
	矢上川	矢上川橋	神奈川県			10月15日		10月15日
相模川	相模川	馬入橋	神奈川県			10月1日		10月1日
富士川	笛吹川	三郡東橋	山梨県			10月1日		10月1日
	富士川	富士川橋	静岡県			10月1日		10月1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することを図った。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行うと共に、試料採取に関する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

分析における検出下限値、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た品質管理計画書を分析機関が作成し、これを調査着手前に確認した。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され、それを基に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（2006）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。

平成27年度調査の年平均値の範囲は0.067pg-TEQ/L（藤原ダム、矢木沢ダム、奈良俣ダム、相俣ダム、菌原ダム、品木ダム、下久保ダム、湯西川ダム、川俣ダム、多摩川 拝島橋の各地点）～1.3pg-TEQ/L（綾瀬川 手代橋地点）であった。前年度調査結果（0.067pg-TEQ/L～1.3pg-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6地点増加した。これは、平成27年度調査では、ダムの調査地点が多いことによるものである。最高濃度は同値であった。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（1.2pg-TEQ/L）・手代橋（1.3pg-TEQ/L）の2地点であり、前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

平成27年度調査の年平均値の濃度範囲は0.21pg-TEQ/g（鬼怒川、滝下橋 富士川 富士川橋）～26pg-TEQ/g（綾瀬川 槐戸橋地点）であった。前年度調査結果（0.21pg-TEQ/g～50pg-TEQ/g）と比較すると、最低濃度は同値であり、該当調査地点数も同じであった。最高濃度は、前年度の約1/2であった。これは、前年度で最も高い値を示した地点が補助監視地点のため、平成27年度の調査が実施されなかったためである。

(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併記した。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8地点であった。

平成 27 年度調査では要監視濃度を上回ったのは、21 検体／32 検体（65.6％）、環境基準値を上回ったのは7 検体／36 検体（19.4％）であった。前年度は23 検体が要監視濃度を上回り、8 検体が環境基準値を上回ったので、2 年間で見ると、若干ではあるが向上した結果であった。また、前年度は冬期調査においても環境基準値に近い値が観測された地点があったが、平成 27 年度は要監視濃度を上回る程度であった。

表-2 重点監視地点調査結果一覧表

水系	河川	年度(平成)	地点	26				27			
				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	0.19	0.36	0.40	0.50	0.55	0.22	0.46	0.15
利根川	中川	潮止橋	水質	0.62	0.68	0.40	0.39	1.2	0.69	0.50	0.38
利根川	中川	飯塚橋	水質	1.5	0.64	0.69	0.67	1.1	0.60	1.0	0.51
利根川	中川	高砂橋	水質	1.1	0.86	0.69	0.94	1.0	0.63	0.79	0.48
利根川	綾瀬川	槐戸橋	水質	2.9	1.1	0.97	0.27	1.8	1.5	1.0	0.60
利根川	綾瀬川	手代橋	水質	2.2	0.84	0.72	0.55	2.5	1.4	1.0	0.44
利根川	綾瀬川	内匠橋	水質	1.1	0.52	0.53	1.1	0.80	0.91	1.1	0.27
荒川	荒川	堀切橋	水質	0.30	0.62	2.0	0.31	0.42	0.35	0.84	0.38

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平成15年度に本省が掘削及び覆砂の実験を実施した地点で、その後は経過観察として調査を実施。）、外部精度管理の対象とはしていない。

平成27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ため、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)及び榑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	文巻橋、潮止橋、飯塚橋、高砂橋、槐戸橋、手代橋、内匠橋	抽出割合：87％
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：75％
秋期水質	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：16％
底質	釜谷沖、飯塚橋、外浪逆浦、藤原ダム	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回目は秋期調査を対象とした。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。

第1回目の委員会において、再クリーンアップが多発していること、夏期調査において一部ロックマスの落ち込みがある等が指摘事項となった。そこで分析機関が検討した結果、トルエン分画後のエバポレータ濃縮工程において、濃縮後に充分な量のヘキサンに転溶・再濃縮を追加することで再クリーンアップが減少することが確認された。第2回目の精度管理委員会ではこの追加工程が了承された。なお、これらの指摘事項は分析機関の測定値結果への影響はなく、工程管理への影響という見解での指摘事項である。

精査対象検体以外の全検体において、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27年度に行った水質・底質に含まれる環境ホルモン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年度調査が初回であった。環境省が「環境ホルモン戦略計画SPEED'98」に取り上げ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の調査を平成11年度まで実施した。その調査結果を踏まえ平成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。また平成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年度に河川局では、今後の調査方法として「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、調査対象物質毎の重点調査濃度を設定した。全調査物質は数年に1回の頻度で調査（以下「ローリング調査」という。）され、過去の結果やその後の結果で重点調査濃度を超えた調査地点については、重点調査濃度による重点調査地点の監視（以下「重点調査」という。）となり、重点調査濃度を超えた調査対象物質を毎年1回調査することとなった。「今後の調査方法」はその後、ローリング調査を6年に1回と明記、重点調査から解除となる基準の設定（以上平成20年3月）、重点調査濃度の見直し（平成24年5月）と、現在まで2回見直されている。

また、従来からの調査対象物質であっ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-tert-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の移行となった。

2. 3 調査概要

平成27年度調査は、重点調査だけを実施した。これは、関東地整管内では6年に1回実施するローリング調査対象地点が（以下「一般調査地点」という。）現在10地点あり、2地点／年で実施しているため、6年周期では一般調査地点の調査を行わない年度が生じるためである。以下にローリング調査と関東地整の重点調査の概要を示す。

【ローリング調査による監視】

○調査頻度：6年に1回。

○水質対象項目：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。

○底質対象項目：ベンゾ（a）ピレン なお、この物質は内分泌かく乱部物質の挙動について未解明な部分が多いものの、①過去の調査で検出率が高い、②発がん性が高いとされている、③ダイオキシン類様の作用を及ぼすことが知られている、ということから調査対象物質とされた。

○対象地点：水郷大橋、江戸川水門（上）、霞ヶ浦湖心、治水橋、榊橋、下国井橋、田園調布堰、亀の子橋、馬入橋、富士川橋。

【重点調査濃度による監視】

○調査頻度：1年に1回。

○対象項目：関東地整では上記対象項目中、エストロンだけが重点調査濃度を上回る調査地点があったためエストロンについて調査。

○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。内匠橋・多摩川原橋・田園調布堰・亀の子橋が今回も重点調査濃度を上回った。馬入橋は昨年及び一昨年に引き続き重点調査濃度を下回った。

表－3 環境ホルモン調査結果一覧表

河川名	調査地点名	採水日	調査地点の 経度(東経)	採水時刻における流量	エストロン (LC/MS/MS法) μg/L
				m ³ /s	
				検出下限値→	
				重点調査濃度→	
綾瀬川	内匠橋	2015/10/16	139.49.40.	－	0.0039
多摩川	多摩川原橋	2015/10/15	139.31.34.	14.68	0.0042
多摩川	田園調布堰	2015/10/1	139.40.02.	26.01	0.0020
鶴見川	亀の子橋	2015/10/15	139.36.28	－	0.0043
相模川	馬入橋	2015/10/1	139.22.02	－	<0.0001

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、また、比較的高い濃度を示す調査地点もほぼ固定化してきた。また測定結果を異性体組成で見ると、ほとんどの地点が過去に使用された農薬（除草剤）由来のダイオキシン類であることが推定される。

環境ホルモン調査については、重点調査地点の馬入橋が連続して3カ年重点調査濃度を下回ったので、今後は一般調査地点となる。なお、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。

4. 今後の計画

ダイオキシン類の調査年数は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）」の「補助監視地点を必要に応じて概ね10年毎に見直すものとする」に従い、見直しを行った。関係都県と今後協議し、見直し後の調査地点による調査計画を作成する。引き続き関東地整管内の直轄河川管理区域でダイオキシン類、環境ホルモン調査は継続し、今後の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。

担当課 環境技術課