

4. 河川等環境中における化学物質リスクの評価に関する研究

下水道研究部長	高橋 正宏
下水道研究官	清水 俊昭
下水処理研究室	室 長 南山 瑞彦
	研 究 官 山縣 弘樹

1. はじめに

環境ホルモン等の化学物質によるヒトや生態系への影響は、社会的に大きな問題となっているところである。また、平成 11 年に「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」によって PRTR 制度（Pollutant Release and Transfer Register：環境汚染物質排出移動登録制度）が導入され、事業者は 354 物質の排出や移動について登録しなければならないこととなった。さらに、水生生物保全という新たな観点から環境基準の検討が行われ、平成 15 年 11 月 5 日環境省告示第 123 号によって全亜鉛が環境基準として位置づけられた。以上のように、近年、化学物質に対する関心が非常に高まっているところである。

国土交通省は、河川、下水道、道路等を管理する立場から、環境中における化学物質のリスク管理を、地域の利害関係者とともに担っていく責務を負っている。しかしながら、膨大な種類の化学物質について、流域全体での発生量や水環境中での変化を測定することは、物理的にも経済的にも不可能に近く、対象とする流域で、どの物質のリスクが高いのか、どの物質を優先して調査すべきかを把握することは容易ではない。こうしたなかで、平成 14 年度から PRTR の集計結果の公表が開始されたことにより、対象流域における化学物質排出実態の概要が把握可能となってきた。そこで本研究は、PRTR の情報を元に、河川流域における化学物質の排出量や水環境中での挙動を把握するための実態調査手法を明らかにし、さらには実態を基にしたリスク評価を行い、その結果を地域の関係者と共有して、流域のリスク管理を進める手法を確立することを目的とするものである。

2. 研究の全体計画及び過年度の内容

2.1 全体計画

本研究の全体計画は、図 1 に示すスキームに従うものとする。

まず①リスク評価対象化学物質の絞り込みを行う。絞り込みに当たっては、環境省等が公表している環境基準、PRTR や環境ホルモン等に関する情報を基に行う。次に、②流域の PRTR 情報の整理を行う。届出事業所の取扱物質、公共用水域への排出量及び下水道への移行量については、公表されている PRTR データより直接拾うことができるが、届出義務のない小規模事業所、家庭、農地からの化学物質量を推計するために、モデル流域において、面積・人口・土地利用・工場出荷額等の流域の基礎情報を収集することが必要である。さらに、絞り込まれた対象化学物質について、③水環境中の実態調査を行う。なお、PRTR データはあくまで、年間排出量であり、排出源の特性によっては排出される期間が特定の時間に集中する場合があること、下水道へ排出された化学物質は下水処理の過程で除去や質変換を受ける可能性があること、水環境中でも同様に沈殿、吸着、化学的質変換が起こりうることを考慮した調査計画を立案する必要がある。そして、PRTR 情報と実態調査結果を基に、④対象化学物質の排出源特定と流域での挙動把握を行う。その際は、水環境中の化学物質挙動モデルや、流域情報の GIS 化による小規模事業所、家庭、農地からの排出量の効率的な評価が必要となる。

以上が下水処理研究室の研究担当部分であるが、④対象化学物質の排出源特定と流域での挙動把握の結果を受けて、排出源者、水利用者など関係者を特定したうえで、⑤関係者とのコミュニケーション、⑥リスク低減のための対策の実施という一連のリスク管理の方法論については、河川環境研究室、住宅情報システム研究官と連携して研究を実施する。具体的には、関係者とのコミュニケーションを円滑に行うため、化学物質の排出源や環境での実態、リスクや対策による効果等の関係者が求める情報を分かりやすく提示するコミュニケーションツールの開発や、ファシリテータ（議論の司会者）、インタプリタ（専門情報の解説者）等を介した効果的なコミュニケーション手法の確立である。

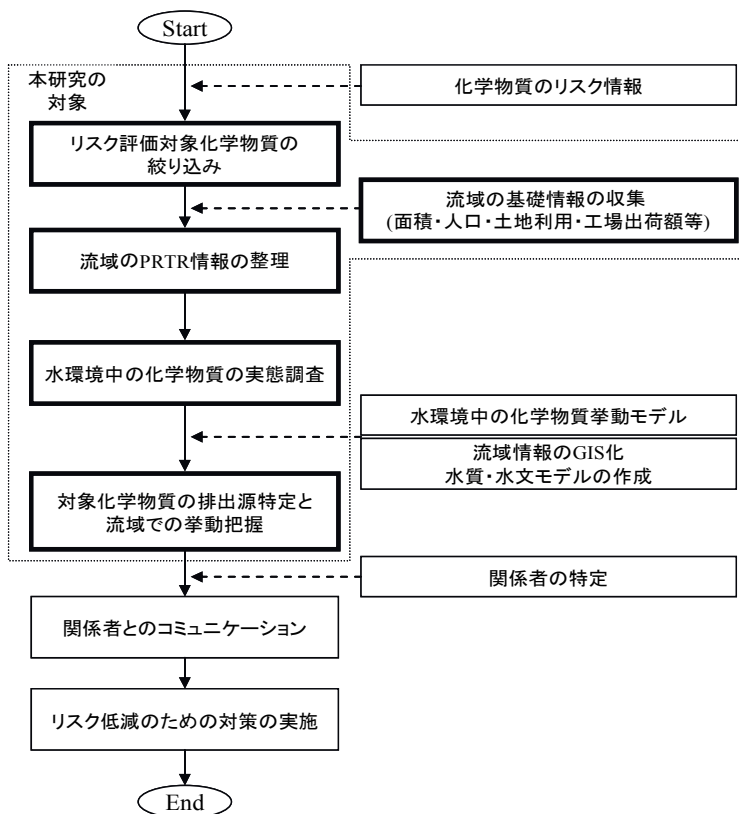


図-1 水域における化学物質リスク管理のスキームと本研究の対象範囲

2.2 過年度の内容²⁾

平成 15 年度は、モデル河川を選定し、リスク評価対象化学物質の絞り込みを行うとともに、モデル河川での化学物質の存在量調査を実施した。その結果を以下に示す。

- 1) 平成 13 年度の PRTR の集計結果を用いて、①関東地方にある、②化学物質の流入量が多い、③適当な規模である（大きすぎない）の条件を満たす谷田川（群馬県館林市）をモデル河川に選定した。
- 2) 人の健康に関する環境基準及び要監視項目、水環境保全に向けた取組のための要調査項目、水生生物保全に関する環境基準及び要監視項目、平成 13 年度 PRTR における公共用水域への排出量上位物質及び下水道からの排出量上位物質、河川において重要と考えられる内分泌かく乱物質等の情報を基に、30 物質を対象化学物質に選定した。
- 3) モデル河川における対象化学物質の存在量実態調査を行い、30 物質中 17 物質が検出された。

3. 目的

平成 16 年度は、前年度調査でモデル河川から検出された対象化学物質について、水中・懸濁物・底質を含めた河川中での挙動実態の把握を行い、人の健康及び水生生物保護の観点から内外の知見を基に濃度の評価を試みた。そして、検出された対象化学物質の排出源の把握のために、モデル河川に流入する下水処理場の流入水及び放流水中の対象化学物質の実態調査を行うとともに、モデル河川の流域（館林市、明和町、千代田町、邑楽町）で PRTR に基づき化学物質の排出量・移動量の届出を行った事業場（以下、「PRTR 届出事業場」）を把握し、PRTR 対象事業場からの対象化学物質の負荷量がモデル河川中の負荷量に占める寄与率について評価を行った。

4. 方法

4.1 対象化学物質のモデル河川における実態把握及びリスク評価

(1) 対象化学物質のモデル河川における実態把握

表-1 に 15 年度調査において対象化学物質に選定した理由、対象化学物質を物性（水・オクタノール分配係数及びヘンリー定数）により分類した結果、モデル河川中での検出状況を示す。16 年度は、検出された対象化学物質のうち、亜鉛及び亜鉛の水溶性化合物、鉛、砒素、マンガン及びその化合物、ニッケル、銅及びその化合物、クロム及び三価クロム化合物、フッ素、ホウ素、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤、17β エストラジオール、エストロン、ノニルフェノール、ノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノキシ酢酸を対象にモデル河川での水質測定を実施した。

表-1 モデル流域での対象化学物質の検出状況と PRTR 届出状況

項目	グルーピングの境界条件		政令番号	CAS番号	物質名(政令記載名)	H15分析	H16分析	検出	PRTR開示	環境基準健康項目	環境基準水生生物	要監視健康項目	要監視水生生物	要調査	
	揮発性 ~1.0×10 ⁻³ (揮発しにくい)	吸着性 ~3(Log Pow) (吸着しにくい)													
有機物	1		43	107-21-1	エチレングリコール	○		○	○						
			58	111-87-5	1-オクタノール	○								○	
			172	68-12-2	N,N-ジメチルホルムアミド	○			○						
			208	75-87-6	トリクロロアセトアルデヒド	○									
			233	139-13-9	ニトリロ三酢酸	○									○
			266	108-95-2	フェノール	○			○						○
		-		50-27-1	エストリオール	○									
		2		242	25154-52-3	ノニルフェノール	○	○	○						
	-			112-30-1	1-デシルアルコール(1-デカノール)	○									○
	-			143-08-8	1-ノナノール(1-ノニルアルコール)	○									○
	-			50-28-2	17β エストラジオール	○	○								
				-	53-16-7	エストロン	○	○	○						
		3		95	67-66-3	クロロホルム	○		○				○	○	
				241	75-15-0	二硫化炭素	○		○						○
		4		-											
		5		-		ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤	○	○	○	○					○
	6	情報が不明	309	9016-45-9	ノニルフェノールエトキシレート	○	○	○							
			-	139-33-3	エチレンジアミンテトラ酢酸二ナトリウム(EDTA)	○		○						○	
			-	3115-49-9	ノニルフェノキシ酢酸	○	○	○							
無機物	7	無機物	1	-	亜鉛及び亜鉛の水溶性化合物	○	○	○	○		○				
			68	-	クロム及び(3価クロム)化合物	○	○	○	○						
			231	7440-02-0	ニッケル	○	○	○	○			○			
			311	-	マンガン及びその化合物	○	○	○	○			○		○	
			-	7440-61-1	ウラン	○									○
			-	7782-41-4	フッ素	○	○	○		○					
			-	-	銅とその化合物	○	○	○	○						○
			*230	7439-92-1	鉛	○	○		○	○					
			*25	7440-36-0	アンチモン	○			○				○		
			*252	7440-38-2	砒素	○	○	○	○	○					
*304	7440-42-8	ホウ素	○	○	○	○	○								
*60	7440-43-9	カドミウム	○				○	○							

H15・H16分析：H15年度、H16年度の存在量調査で分析対象とした項目

検出：存在量調査で対象地点のうち2地点以上で検出された物質（対象地点とは[Y-1-a]、[Y-1-b]、[Y-2-b]、[Y-3-a]を指す。）

PRTR開示：平成14年度PRTR開示データで排出届出がされている物質

グルーピングの境界条件は、下水道における化学物質リスク管理の手引き(案)(2001)³⁾より引用した。

図-2 にモデル河川における測定ポイントと流域の PRTR 届出事業場の位置を、図-3 にその模式図を示す。水質測定ポイントは、下水処理場（工業排水のみ受け入れ）の直下（Y-1-a）、上流に工業地帯を抱える地点

(Y-2-b)、Y-1-a と Y-2-b からの河川が合流する地点 (Y-1-b)、下水処理場の放流水が流入した下流の地点 (Y-3-a) の河川 4 箇所と、館林市下水処理場 (水質管理センター) の流入水及び放流水である。それぞれの箇所で 3 時間ごとの 24 時間コンポジット試料を作成した。河川での測定対象試料は水質、懸濁態、底質の 3 種類とした。また、河川の測定点では流量調査も行った。水質測定は平成 16 年 2, 3 月の計 2 回実施した。

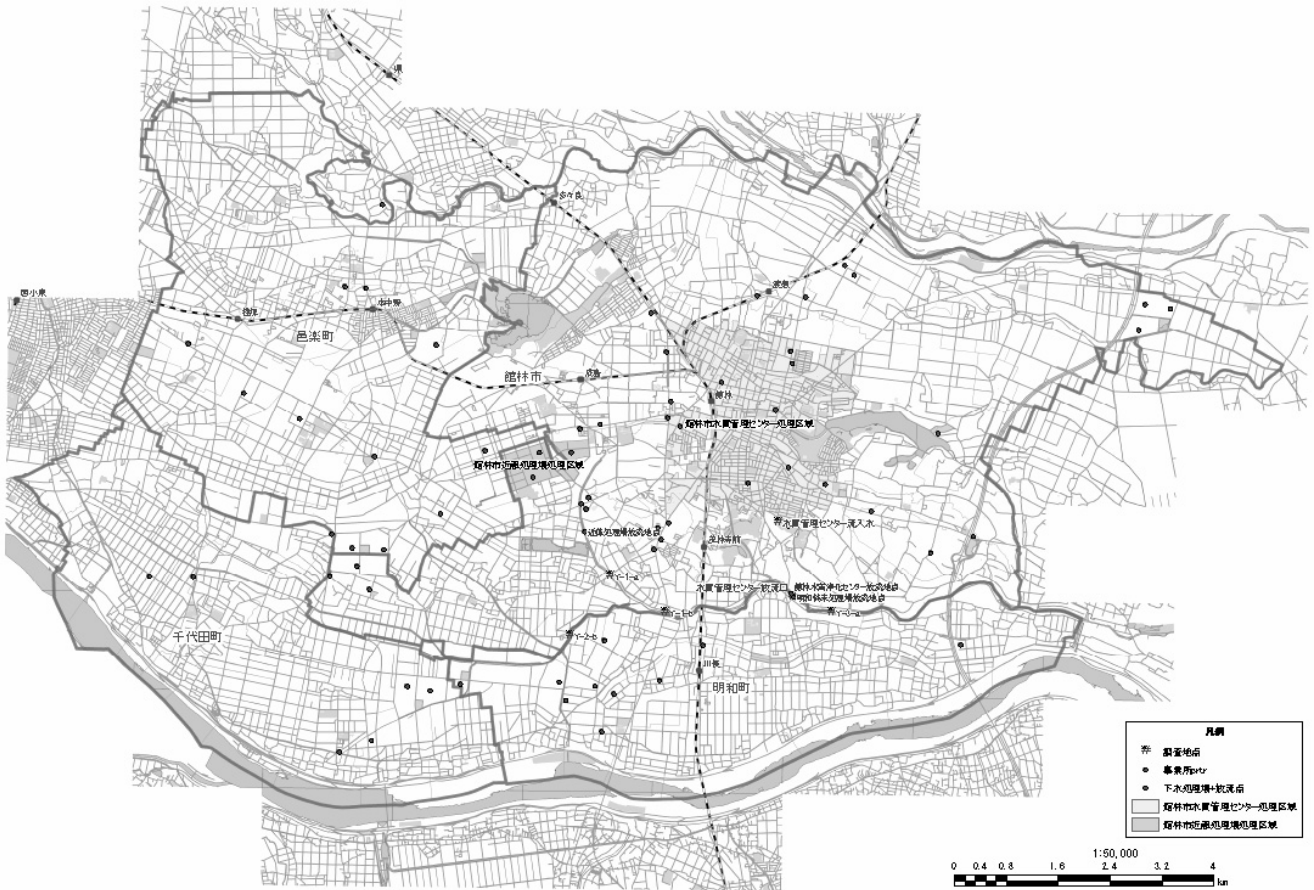


図-2 モデル河川における水質測定点および下水道区域、PRTR 排出事業場の位置

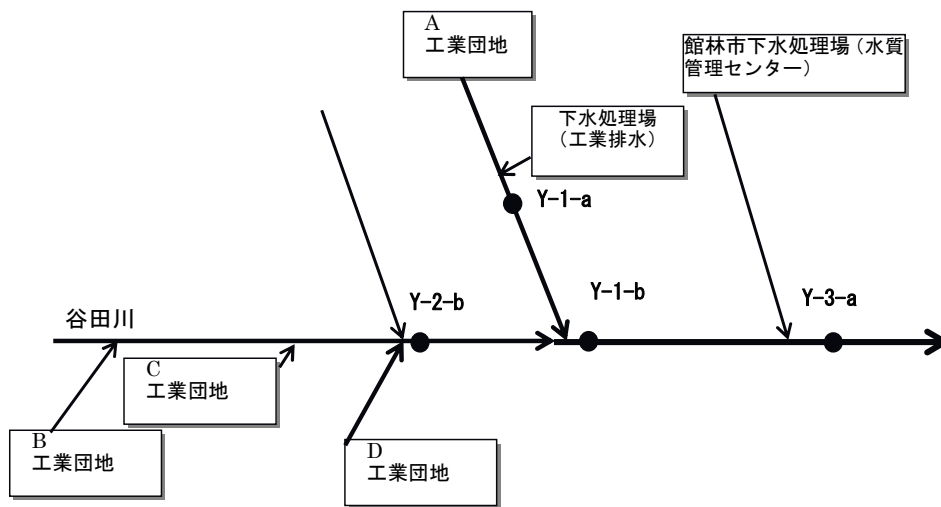


図-3 モデル河川の模式図

(2) 対象化学物質のモデル河川における濃度レベルの評価

モデル河川での実態調査を基に、以下の方法により、水中濃度レベルの評価を試みた。

- ①PRTR対象化学物質の内外の環境基準値やリスク管理の目安となる濃度レベルに関する情報が整理されている「身近な地域で出されている有害化学物質についての情報」（横浜国立大学大学院浦野・亀屋研究室／エコケミストリー研究会）³⁾の「全物質の大気・水域管理参考濃度・毒性重み付け係数総括表」に掲載されている対象化学物質の「人の健康保護のための水域管理参考濃度」及び「水生生物保護のための水域管理参考濃度」を引用した。
- ②測定地点での水中濃度について、人の健康に関する水域管理参考濃度及び水生生物保護に関する水域管理参考濃度を基に、以下のとおり4段階にランク分けした。

ランク1：測定地点で未検出 ランク2：測定地点の水中濃度／水域管理参考濃度が0%を超え、50%以下 ランク3：測定地点の水中濃度／水域管理参考濃度が50%を超え、100%以下 ランク4：測定地点の水中濃度／水域管理参考濃度が100%を超過
--

4.2 検出された対象化学物質の排出源の把握のための検討

水質・水量測定結果を基に、最下流地点（Y-3-a）での毎秒の物質収支（流量と濃度の積）を100%とし、対象化学物質毎に下水処理場放流水及び処理場放流口より上流部（Y-1-a、Y-2-b、Y-1-b）での毎秒の物質収支と比較することにより、下水処理場放流水からの寄与を評価した。

さらに、処理場放流口より上流の測定地点（Y-1-a、Y-2-b）より上流部にあるPRTR届出事業場から公共用水域へ排出される対象化学物質質量（年間負荷量）を集計し、測定地点での毎秒の物質収支と比較することにより、PRTR届出事業場からの寄与を評価した。

5. 結果及び考察

5.1 対象化学物質のモデル河川における実態把握及び濃度レベルの評価

モデル河川の各測定地点での2回の測定結果の平均値について、人の健康に関する水域管理参考濃度、水生生物保護に関する水域管理参考濃度の観点からランク分けした結果を表2に示す。人の健康に関する環境基準項目では基準値の超過は見られないが、要監視項目であるマンガン及びその化合物が全域でランク4ないし3であり、Y-1-aでは銅及びその化合物、クロム及び三価クロム化合物、フッ素がランク3となっている。一方水生生物に関する環境基準項目である亜鉛及び亜鉛の水溶性化合物が全域でランク4ないし3であり、同河川は基準値が設定されていないものの、リスク管理の優先度が比較的高いと考えられた。また基準項目ではないが、マンガン及びその化合物、銅及びその化合物、クロム及び三価クロム化合物が一部でランク4であった。なお、17βエストラジオール、エストロン、ノニルフェノールなど内分泌かく乱物質については、水域管理参考濃度が示されていないため、現時点で濃度レベルの評価の対象外としている。

表-2 モデル河川での濃度レベルの評価結果

測定項目	実測濃度／人の健康に関する水域管理参考濃度				実測濃度／水生生物保護に関する水域管理参考濃度			
	Y-1-a	Y-1-b	Y-2-b	Y-3-a	Y-1-a	Y-1-b	Y-2-b	Y-3-a
亜鉛及び亜鉛の水溶性化合物								
鉛								
砒素								
マンガン及びその化合物								
銅及びその化合物								
クロム及び三価クロム化合物								
フッ素								
ホウ素								

人の健康保護のための水域管理参考濃度		水生生物保護のための水域管理参考濃度	
7.4	水質ガイド/7	0.03	— 基準値等
0.01	環境基準	0.002	— 基準値等
0.01	環境基準	0.033	— 基準値等
0.2	要監視	0.0038	魚類 ACQUIRE等
0.02	WHO飲料水	0.0025	— 基準値等
0.05	WHO飲料水	0.019	— 基準値等
0.8	環境基準	2.9	魚類 ACQUIRE等
1	環境基準	0.66	魚類 ACQUIRE等

実測濃度／水域管理参考濃度： ランク4 >100% ランク3 100%~50% ランク2 50%~0% ランク1 未検出
環境基準設定項目

5.2 検出された対象化学物質の排出源の把握のための検討

モデル河川の最下流地点（Y-3-a）での毎秒の物質収支を100%とし、対象化学物質毎に下水処理場放流水及び処理場放流口より上流部（Y-1-a、Y-2-b、Y-1-b）での毎秒の物質収支と比較することにより、下水処理場放流水からの寄与を評価した（表-3）。その結果、CODcr、SSについては下水放流水の寄与率が9%、2%であるのに比べ、エストロン、ホウ素については下水放流水の寄与率が29%、20%と比較的高い割合であった。一方、その他の化学物質についてはCODcr、SSと比べて寄与率が低かった。

なお、ノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノール、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤については、下水放流水の寄与率は5%以下と低かったが、下水流入水段階での物質収支は50%以上と高く、下水処理場で高い割合で除去されていることがわかった。

次に、処理場放流口より上流の測定地点（Y-1-a、Y-2-b）より上流部にあるPRTR届出事業場から公共用水域へ排出される対象化学物質質量（年間負荷量）を集計し、測定地点での毎秒の物質収支と比較することにより、PRTR届出事業場からの寄与を評価した。その結果、工業排水の処理施設の直下にあるY-1-a地点では、クロム、銅、ホウ素、亜鉛などPRTR届出事業場からの寄与が確認されたが、寄与率は100%から大きく乖離が見られ、PRTR届出事業場から届出のあった年間負荷量のみで放流先河川での対象化学物質の濃度を評価することは難しいことが示唆された。その理由としては、PRTR届出事業場からの放流水中の対象化学物質の濃度は、該当事業場の稼働状況等に応じて日変動・季節変動が大きいこと、放流先河川の水量についても日変動・季節変動が考えられること、PRTR届出対象以下の事業場（いわゆる裾切り事業場）や事業場以外の排出源（生活排水、農業排水等）からの寄与などが考えられた。

表—2 対象化学物質の流下過程での物質収支の変化及び下水放流水の寄与
(Y-3-aでの物質収支=100%として換算)

測定項目	モデル河川					下水処理場	
	Y-1-a	Y-2-b	Y-1-a、Y-2-b の合計	Y-1-b	Y-3-a	水質管理セン ター流入水	水質管理セン ター処理水
CODcr	13%	89%	103%	81%	100%	59%	9%
SS	21%	84%	105%	73%	100%	124%	2%
亜鉛及び亜鉛の水溶性化合物	38%	74%	112%	86%	100%	18%	7%
鉛	39%	33%	72%	64%	100%	29%	6%
砒素	13%	70%	83%	94%	100%	6%	5%
マンガン及びその化合物	13%	54%	67%	77%	100%	13%	1%
ニッケル	111%	36%	147%	104%	100%	2%	1%
銅及びその化合物	82%	49%	131%	94%	100%	40%	5%
クロム及び三価クロム化合物	162%	6%	168%	103%	100%	18%	1%
フッ素	69%	33%	101%	91%	100%	3%	2%
ホウ素	194%	325%	519%	436%	100%	49%	29%
ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤	58%	95%	153%	138%	100%	65%	1%
エストロン	4%	66%	71%	46%	100%	24%	20%
ノニルフェノール	51%	70%	121%	107%	100%	77%	4%
ノニルフェノールエトキシレート(n=1)	68%	89%	157%	148%	100%	99%	5%
ノニルフェノールエトキシレート(n=2)	47%	75%	122%	112%	100%	50%	5%
ノニルフェノールエトキシレート(n=3)	42%	117%	158%	148%	100%	57%	3%
ノニルフェノキシ酢酸(n=1)	14%	71%	85%	106%	100%	2%	2%
ノニルフェノキシ酢酸(n=2)	20%	52%	72%	88%	100%	3%	7%
ノニルフェノキシ酢酸(n=3)	18%	57%	75%	99%	100%	4%	3%

6. まとめ

本研究は、PRTR の情報を元に、河川流域における化学物質の排出量や水環境中での挙動を把握するための実態調査手法を明らかにし、さらには実態を基にしたリスク評価を行い、その結果を地域の関係者と共有して、流域のリスク管理を進める手法を確立することを目的とするものである。平成 16 年度の研究内容を以下にまとめる。

- 1) 平成 15 年度にモデル河川から検出された対象化学物質について、水中・懸濁物・底質を含めた河川中での挙動実態の把握を行い、人の健康及び水生生物保護の観点から内外の知見を基に濃度レベルの評価を試みた。その結果、モデル河川では水生生物保護の観点からリスク管理を優先すべき物質として亜鉛が抽出された。
- 2) 検出された対象化学物質の排出源の把握のために、モデル河川に流入する下水処理場の流入水及び放流水中の対象化学物質の実態調査を行った結果、エストロン、ホウ素の下水放流水の寄与率が COD_{Cr}, SS と比べて高かったが、その他の化学物質については寄与率が低かった。またノニルフェノールエトキシレート、ノニルフェノール、ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤については、下水処理場で高い割合で除去されていた。
- 3) モデル河川の流域で PRTR 届出事業場を把握し、PRTR 対象事業場からの対象化学物質の負荷量がモデル河川中の負荷量に占める寄与率の評価を行ったところ、PRTR 届出事業場から届出のあった年間負荷量のみで放流先河川での対象化学物質の濃度を評価することは難しいことが示唆された。その理由としては、PRTR 届出事業場からの放流水中の対象化学物質の濃度は、該当事業場の稼働状況等に応じて日変動・季節変動が大きいこと、放流先河川の水量についても日変動・季節変動が考えられること、PRTR 届出対象以下の事業場（いわゆる裾切り事業場）や事業場以外の排出源（生活排水、農業排水等）からの寄与が考えられた。

なお、本調査研究は、試験研究費により実施されたものである。

参考文献

- 1) 高橋正宏(2004)、水環境中の化学物質の総合的評価、国土技術政策総合研究所アニュアルレポート 2004、pp. 34-37
- 2) 高橋正宏・斎野秀幸(2005)、河川等環境中における化学物質リスクの評価に関する研究、平成 15 年度下水道関係調査研究年次報告書集、国土技術政策総合研究所資料第 228 号、pp. 227-234
- 3) 日本下水道協会(2001)、下水道における化学物質リスク管理の手引き(案)、p. 230
- 4) 横浜国立大学大学院浦野・亀屋研究室・エコケミストリー研究会、身近な地域で出されている有害化学物質についての情報、<http://env.safetyeng.bsk.ynu.ac.jp/ecochemi/PRTR2002/prtr-index.html>