

## 2. 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

酒井 憲司

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

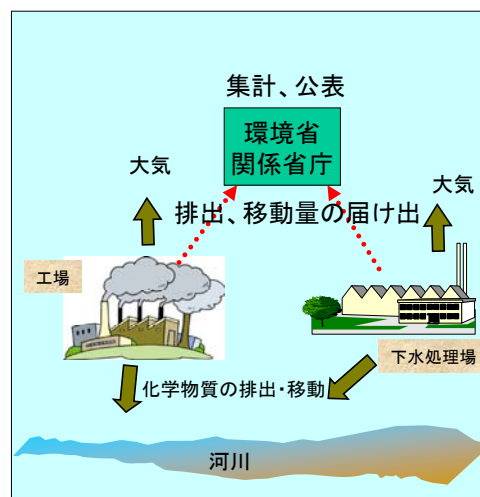
山縣 弘樹

### 1. 研究の概要

河川等環境中には、工場、家庭、農地等から様々な化学物質が流入しており、人の健康保護や水生生物保全の観点から、これら化学物質の管理は重要な課題となってきた。特に、平成 15 年に水生生物に係る水質環境基準（亜鉛）が設けられ、環境ホルモンによる水生生物への影響が懸念されるなど、近年管理の対象とすべき化学物質の種類は増加している。

公共用水域や下水道を管理する国土交通省や地方公共団体は、様々な種類の化学物質の水環境中の実態を効率的に把握したうえで、地域の利害関係者とともに対策を講ずることが求められる。しかしながら、膨大な種類の化学物質について、流域単位で発生源や水環境中での存在量を把握することは、技術的にも経済的にも不可能に近く、さらに人や生態系へのリスクを評価し、流域内の関係者が一体となってリスク管理を行うことは容易ではない。

こうしたなかで、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、事業者は第 1 種特定化学物質（354 物質）の排出や移動を報告する義務が生じ、その情報が一般に公開されるようになった。そこで PRTR の情報を基に、河川流域における化学物質の排出量を把握し、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した研究を実施した。



図—1 PRTR制度のスキーム

### 2. PRTR を活用した流域での化学物質の実態把握手法の検討

#### 2. 1 目的

PRTR では、第 1 種指定化学物質の取扱量 1t/年以上かつ従業員数 21 名以上の事業所については、年間の水域、大気、土壌への排出量と下水道・廃棄物への移行量について届出の義務があり、その事業所毎の排出量（届出排出量）<sup>1)</sup>を入手することができる。また、取扱量や従業員数が一定未満の事業所（裾切以下事業所）、農地、家庭、自動車等由来の化学物質排出量（届出外排出量）については都道府県毎の推計値 <sup>2)</sup>が公表されている。PRTR の情報を河川流域における化学物質の排出量の把握に活用することができれば、排出削減対策を行うべき排出源の効率的な絞り込みが可能になるなど施策への活用が期待される。しかし、PRTR の情報で河川流域における化学物質の排出量の把握がどの程度可能かの検討はほとんど行われていない。

そこで、平成 17 年度は、流域の基礎情報を収集した上で、流域毎の届出排出量、届出外排出量を推計し、平成 15～17 年度における本研究でのモデル河川での実測調査結果と比較することにより、河川

流域における化学物質の排出量の把握への PRTR 情報の活用可能性の検討を行った。

## 2. 2 対象地域及び対象化学物質の選定

### (1) 対象地域の選定

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。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。

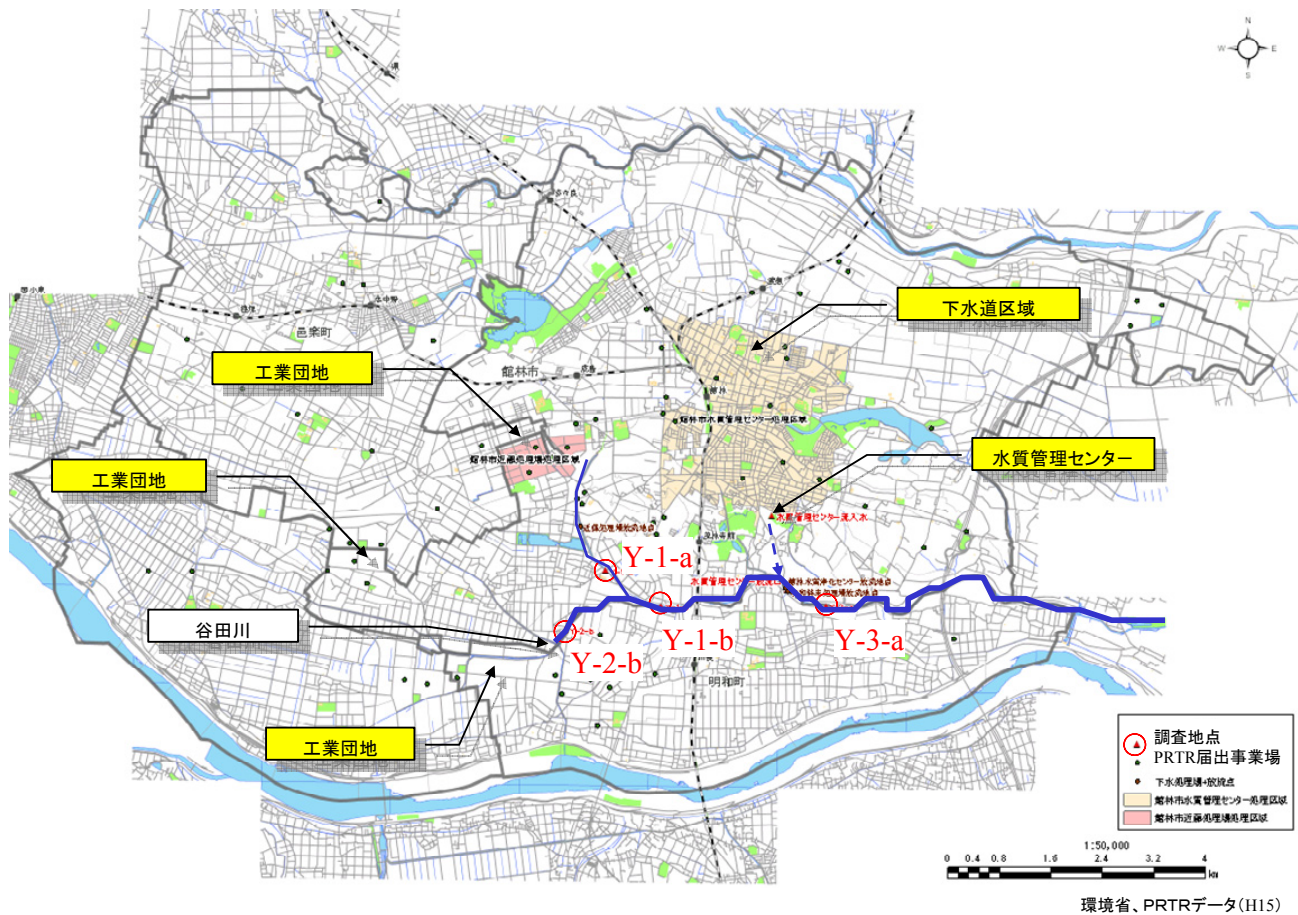


図-2 モデル河川における水質測定点および下水道区域、PRTR 排出事業場の位置

流量(2005.12.7)

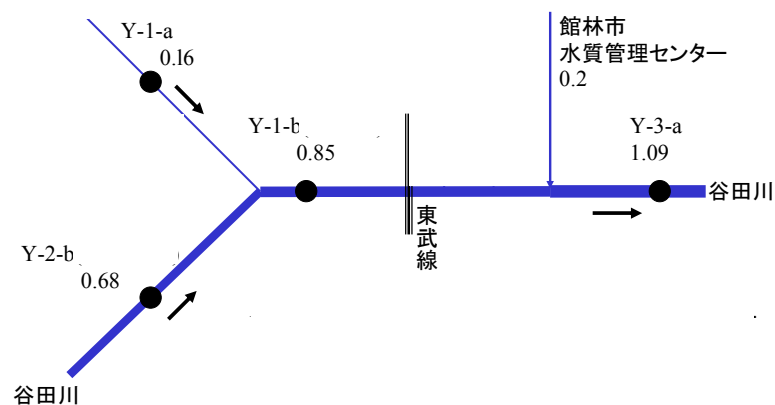


図-3 モデル河川の模式図

(単位は $\text{m}^3/\text{s}$ )

## (2) 対象化学物質の選定

対象地域において、PRTR を活用した化学物質排出量の推定を行う対象物質を選定するために、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 物質を選定した。これらについて、平成 15～17 年度に河川での実態調査を行った。

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 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。各物質の検出状況を表-1 に示す。

表-1 対象流域における調査対象化学物質及び検出状況

| 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                                      | 吸着性                     |      |            |                           |       |       |    |        |          |          |         |         |     |
| 有機物 | 1<br>～1.0×10 <sup>-3</sup> ～<br>(揮発しにくい) | ～3(Log Pow)<br>(吸着しにくい) | 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    | NN-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<br>～1.0×10 <sup>-3</sup> ～<br>(揮発しにくい) | 3(Log Pow)～<br>(吸着しやすい) | 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<br>1.0×10 <sup>-3</sup> ～<br>(揮発しやすい)  | ～3(Log Pow)<br>(吸着しにくい) | 95   | 67-66-3    | クロロホルム                    | ○     |       | ○  |        |          |          | ○       | ○       |     |
|     |                                          |                         | 241  | 75-15-0    | 二硫化炭素                     | ○     |       | ○  |        |          |          |         |         | ○   |
|     | 4<br>1.0×10 <sup>-3</sup> ～<br>(揮発しやすい)  | 3(Log Pow)～<br>(吸着しやすい) |      |            |                           |       |       |    |        |          |          |         |         |     |
|     | 5<br>物質群のため、情報を特定できない                    |                         | -    | -          | ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤       | ○     | ○     | ○  | ○      |          |          |         |         | ○   |
|     | 6<br>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<br>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)<sup>3)</sup>より引用した。

検出された物質のうち、水生生物の保全に係る環境基準物質である亜鉛及び環境ホルモンであるノニルフェノール及びその前駆物質である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について、PRTRを活用した流域からの排出量の把握手法の検討を行うこととした。

## 2. 3 PRTRを活用した化学物質排出量の推定手法の検討

### (1) PRTR 届出外排出量の推計対象とする排出源の選定

亜鉛、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について、対象流域における届出外排出量の推定対象とする排出源は、表-2のとおり選定した。選定にあたっては平成15年度PRTR届出外排出量の推計方法等の概要<sup>2)</sup>で示されている排出源に加え、家庭からの生活雑排水も対象に含めることとした。

### (2) 裾切以下事業所からの排出量の推計方法

裾切以下事業所からの排出量の推計は、群馬県から提供頂いた対象地域における特定施設の排水量データに、平成16年度水質汚濁物質排出量総合調査(環境省)<sup>4)</sup>に示される各物質の代表特定施設排水濃度を乗じることにより算出した。

### (3) 農薬による排出量の推計方法

平成15年度PRTR届出外排出量の推計方法等の概要<sup>2)</sup>に示されている、対象物質の発生源となる土地利用(亜鉛であれば果樹園、ノニルフェノールエトキシレートであれば田、果樹園、畑、家庭、ゴルフ場、森林、その他の非農耕地)別の群馬県の排出量推計値を、群馬県の各土地利用毎の面積で除することにより、土地利用別の排出量原単位を推定した。なお、群馬県における田、果樹園、畑、家庭、森林、その他の非農耕地の面積は、各々耕地及び作付面積統計(平成15年度)<sup>5)</sup>、果樹生産出荷統計(平成15年度)<sup>6)</sup>、耕地及び作付面積統計(平成15年度)<sup>7)</sup>及び野菜生産出荷統計(平成15年度)<sup>7)</sup>、国土数値情報<sup>8)</sup>における建物用地面積、農林業センサス(2000年)<sup>9)</sup>における人工林面積、国土数値情報<sup>8)</sup>の土地利用メッシュ(1997年度版)の荒地面積から求め、ゴルフ場については対象地域内に存在しないことから推定対象から外した。

そして、対象流域における農薬からの対象物質の排出量は、推定された群馬県における土地利用別の排出量原単位を流域ごとの各土地利用面積に掛け合わせて推定した。対象流域における土地利用面積は、国土数値情報<sup>8)</sup>土地利用メッシュ(1997年度版)を用いたが、果樹園・畑については1997年度版では項目から削除されているため、1987年版を用いた。

### (4) 生活雑排水による排出量の推計

生活雑排水による排出量の推計は、対象エリアにおける人口分布から流域ごとの人口を算出し、一人当たりの発生原単位を掛け合わせて算出した。なお、下水道整備区域に関しては、生活雑排水は全て下水処理場に流入するため、整備区域からの公共用水域への発生はないものとした。

人口分布は、平成12年国勢調査町丁・字等別人口データ<sup>10)</sup>を用いた。一人当たりの発生原単位は、平成17年12月7、8日における館林市水質管理センターでの流入下水の調査結果(3時間おきの24時間等量コンポジット試料)を基に、1日あたりの対象物質の下水処理場への負荷量を求め、館林市の水洗化人口で除することにより求めた。なお、生活雑排水は公共用水域への放流前に浄化槽で処理され则认为られるため、浄化槽での除去率を設定する必要がある。亜鉛については、環境省中央環境審議会水環境部会水生生物保全排水規制等専門委員会における資料<sup>11)</sup>に基づき除去率を20%と設定した。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については、浄化槽での除

表—2 届出外排出量の推定対象とする排出源

|                 | 裾切以下 | 農薬 | 殺虫剤 | 生活雑排水 |
|-----------------|------|----|-----|-------|
| 亜鉛              | ○    | ○  |     | ○     |
| 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      |      |    |     | ○     |

去率に関するデータが無いため、除去率 0 と見なした。

#### (5) 実測値と予測値の比較

PRTR のデータの精度を検証するために、対象流域の化学物質排出量推計値（PRTR 届出排出量＋PRTR 届出外排出量推計値：以下、予測値）と谷田川において現地調査を行った結果（以下、実測値）との比較を行った。

実測値と予測値の比較検証地点は、現地調査を行った 4 地点（Y-1-a、Y-1-b、Y-2-b、Y-3-a）とし、各地点の予測値は、流域界図をもとに各地点に流入するエリアの排出量の合計値とした。その結果を以下に示す。

##### ① 亜鉛（図-6）

亜鉛に関しては、実測値と予測値ではオーダーは等しくほぼ同程度の値を示した。亜鉛については流下過程で水域外への移行が無く、物質収支が取れる物質であるため、本方法によって、比較的精度良く推定できることが示唆された。予測値の内訳を見ると、Y-1-a では PRTR 届出排出量、Y-2-b、Y-1-b、Y-3-a では裾切以下事業所排出量が大半を占めており、対象河川に存在する亜鉛の発生源は主に事業所からの排出量であることが示唆された。

##### ② ノニルフェノール（図-7）

ノニルフェノールの場合、Y-1-a では実測値が予測値の 5 倍程度であったが、Y-2-b、Y-1-b、Y-3-a では実測値と予測値がほぼ同程度の値を示した。

予測値の内訳を見ると、下水道未整備区域からの生活雑排水が大半を占めており、対象河川に存在するノニルフェノールの発生源は主に下水道未整備区域からの生活雑排水であることが示唆された。

##### ③ ノニルフェノールエトキシレート（図-8）

ノニルフェノールエトキシレートの場合、全ての地点において予測値が実測値の 10 倍以上高かった。予測値の内訳を見ると、農薬が大半を占めていた。

実測値が予測値より低かった原因としては、以下のような課題があると考えられる。

- ・ 実測値が農閑期に調査したものであるため、農薬による河川への対象物質の流出が捉えきれなかった可能性がある。したがって、灌漑期の調査結果との比較を行う必要がある。
- ・ 農薬の届出外排出量推定方法は、使用量を推定するものであるため、土壌への吸着・蓄積等により、晴天時の対象河川への流出量は非常に少ない可能性がある。したがって、対象物質の農地への使用量と対象河川への流出量の関係について検討を行う必要がある。
- ・ 水環境に含まれるノニルフェノールエトキシレートは、環境中でノニルフェノキシ酢酸類などの中間体を経てノニルフェノールに化学変化されている。したがって、対象河川に排出されたノニルフェノールエトキシレートが、ノニルフェノキシ酢酸やノニルフェノールに変化した可能性が考えられる。

##### ④ ノニルフェノキシ酢酸（図-9）

ノニルフェノキシ酢酸については、全ての地点において実測値が予測値の 3～5 倍程度高かった。予測値の内訳を見ると、下水道未整備区域からの生活雑排水が大半を占めていた。

実測値が予測値より高かった原因としては、以下のような課題があると考えられる。

- ・ 水環境に含まれるノニルフェノールエトキシレートは、環境中でノニルフェノキシ酢酸類などの中間体を経てノニルフェノールに化学変化されている。したがって、対象河川に排出されたノニルフェノキシ酢酸がノニルフェノールに変化した可能性や、ノニルフェノールエトキシレートの分解によりノニルフェノキシ酢酸が生成した可能性などが考えられる。



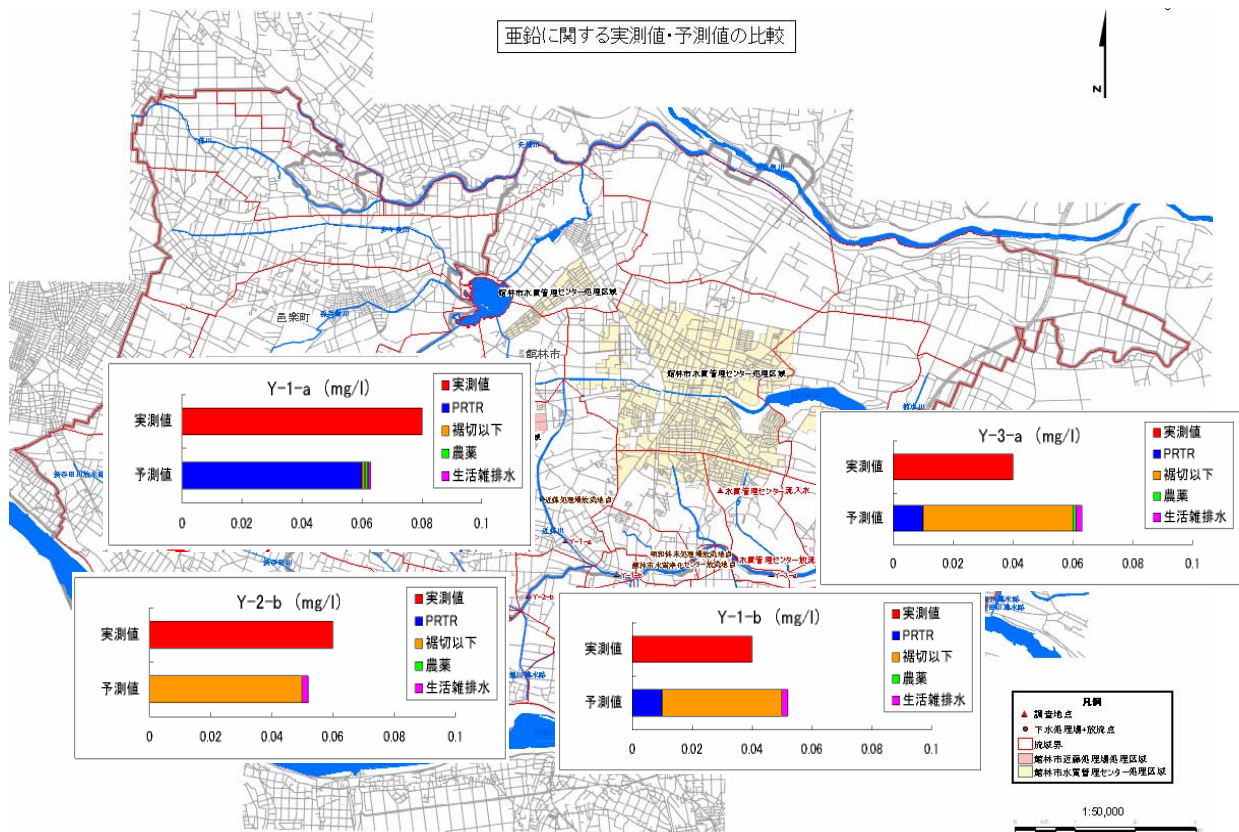


図-6 亜鉛に関する実測値と予測値の比較

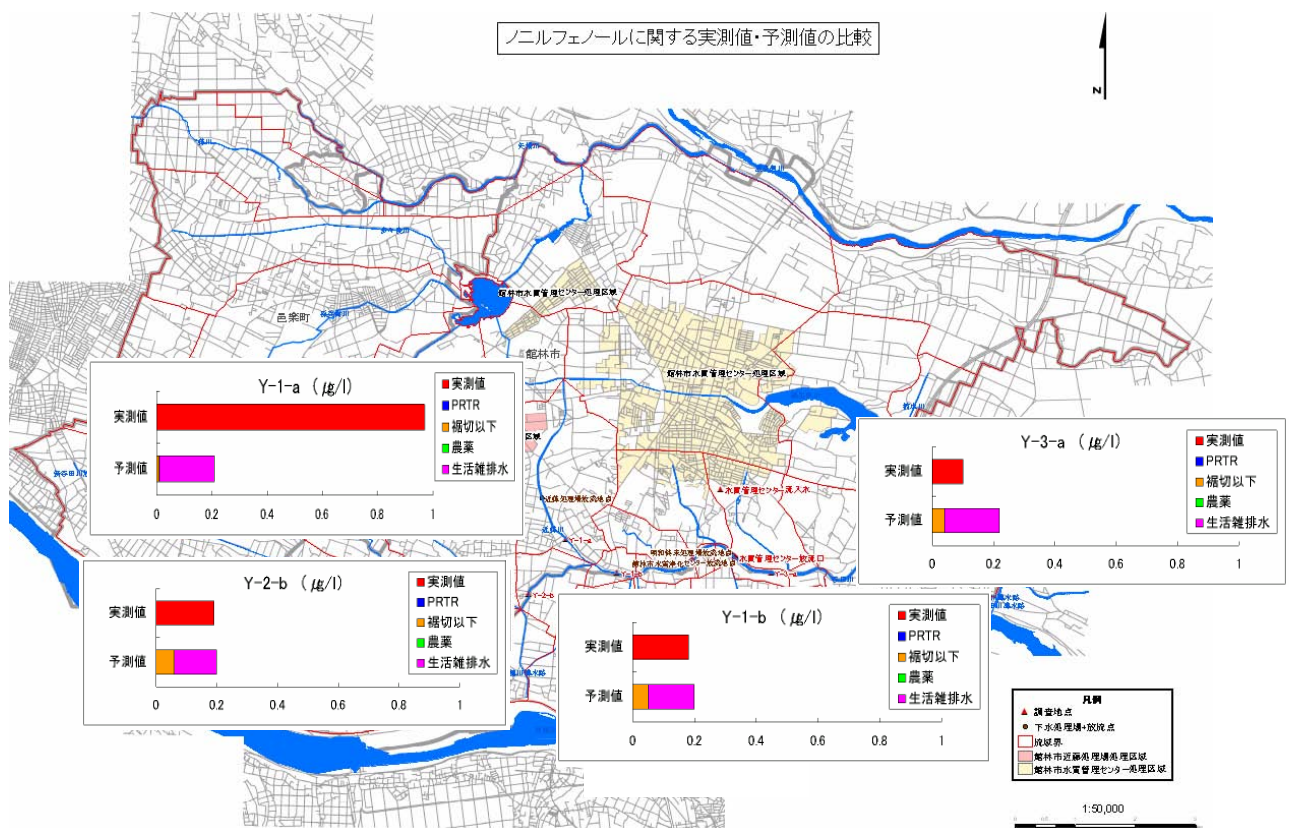


図-7 ノニルフェノールに関する実測値と予測値の比較

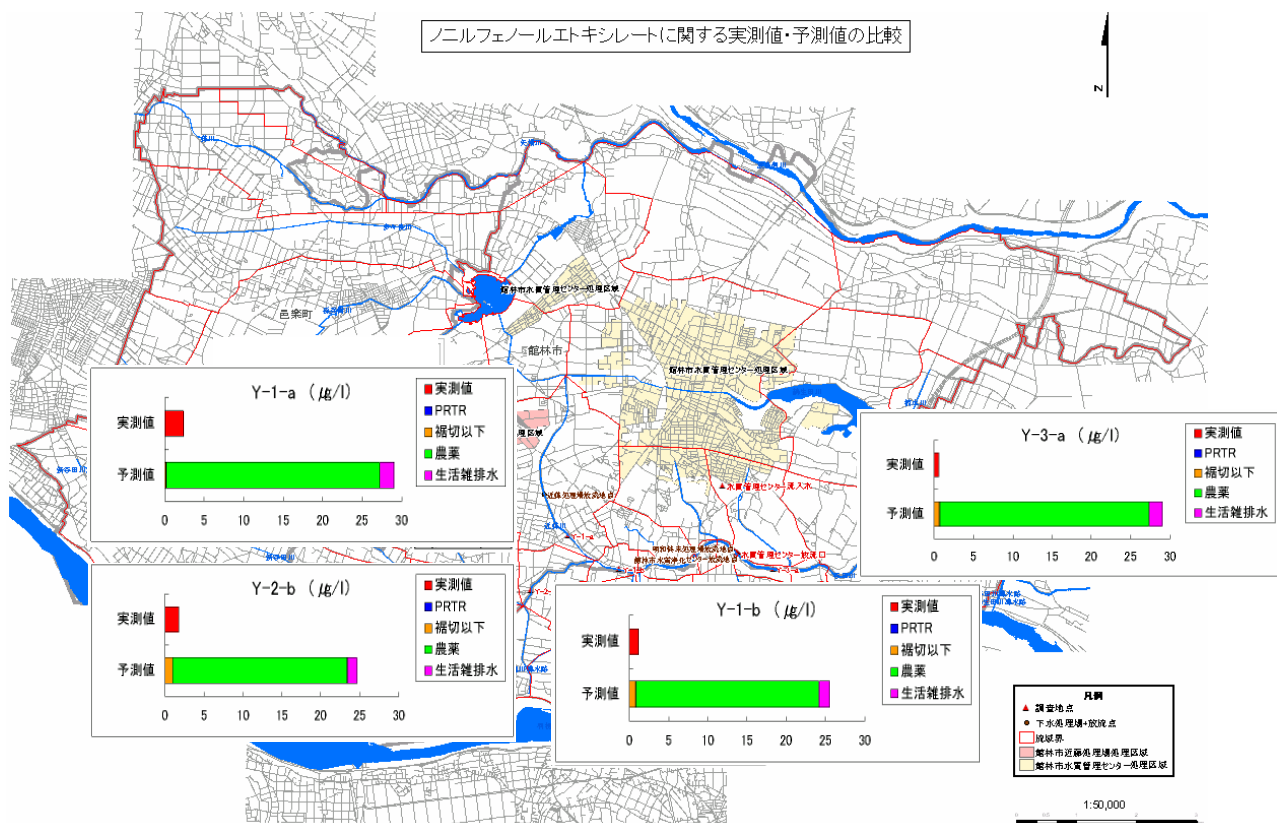


図-8 ノニルフェノールエトキシレートに関する実測値と予測値の比較

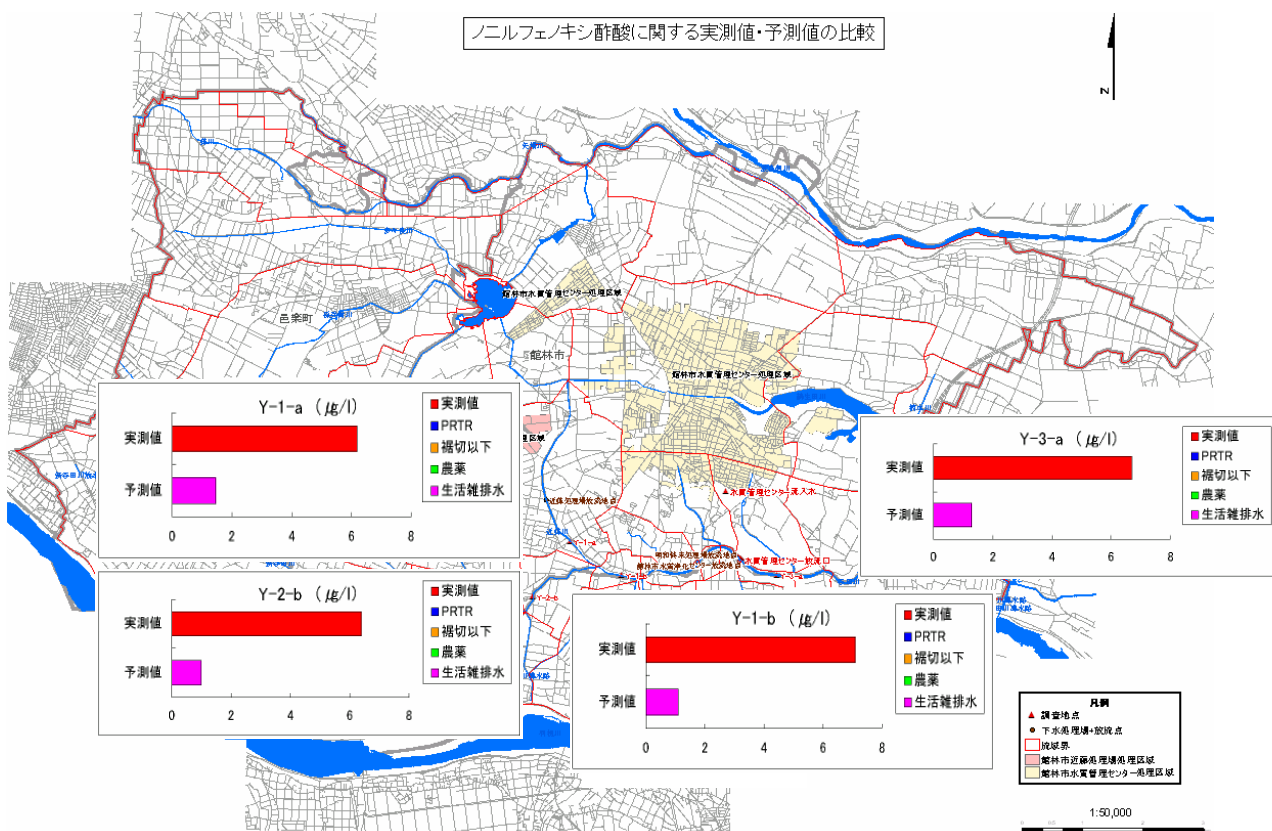


図-9 ノニルフェノキシ酢酸に関する実測値と予測値の比較

## 2. 4 まとめ

平成 17 年度は、工場排水や下水処理水が流入するモデル流域を対象に、流域毎の届出排出量、届出外排出量を推計し、平成 15～17 年度における本研究でのモデル河川での実測調査結果と比較することにより、河川流域における化学物質の排出量の把握への PRTR 情報の活用可能性の検討を行った。その結果、亜鉛及びノニルフェノールに関しては比較的精度良く推定でき、河川流域における化学物質の排出量の把握への PRTR 情報の活用可能性が示唆された。一方、ノニルフェノールエトキシレートやノニルフェノキシ酢酸については、水環境中での化学変化の影響等により推定精度にやや問題があった。また、農薬による河川への対象物質の排出量の推定については、今回は十分な検討ができなかったため、今後の課題としたい。

## 3. おわりに

本研究では、PRTR の情報を基に、河川流域における化学物質の排出量を把握し、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について検討した。このうち、本報告書では、PRTR を活用した流域での化学物質の実態把握手法の検討結果をまとめた。一方、流域における化学物質リスクのコミュニケーション手法やそのツール（化学物質リスク動態マップ）の開発については、環境研究部河川環境研究室及び高度情報化研究センター住宅情報システム研究官が担当した。本研究全体の概要については、総合科学技術会議化学物質リスク総合管理技術研究イニシャティブの報告書<sup>12)</sup>などを参照されたい。

化学物質のリスク評価については、まだ未解明な部分が多く、微量化学物質の生態系への影響や、化学物質の暴露と次世代への健康影響等に関する知見は第 3 期科学技術基本計画（平成 18～22 年度）の進展を待つ必要がある。また水環境保全の観点から化学物質リスクの管理に関して河川管理者が担うべき役割について更に検討を進め、河川事務所や地方公共団体に向けた実務的な化学物質リスク管理手法を構築する必要があると考えられる。

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)環境省・経済産業省、PRTR 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第 11 条に基づく開示 ファイル記録事項（全データ）CD-ROM
- 2)環境省、平成 15 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要
- 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)
- 4)環境省、平成 16 年度水質汚濁物質排出量総合調査
- 5)農林水産省、耕地及び作付面積統計（平成 15 年度）
- 6)農林水産省、果樹生産出荷統計（平成 15 年度）
- 7)農林水産省、野菜生産出荷統計（平成 15 年度）
- 8)国土交通省、国土数値情報
- 9)農林水産省、農林業センサス（2000 年）
- 10)総務省、国勢調査（平成 12 年）
- 11)環境省、中央環境審議会水環境部会水生生物保全排水規制等専門委員会（第 2 回）資料 3-2
- 12)酒井憲司・小林英之・藤田光一（2006）：河川流域のリスクマネジメント手法の開発、「化学物質リスク総合管理技術研究の現状」、総合科学技術会議化学技術リスク総合管理技術研究イニシャティブ、pp.197-202、[http://www8.cao.go.jp/cstp/project/envpt/pub/H17chem\\_report/h17chem-index.html](http://www8.cao.go.jp/cstp/project/envpt/pub/H17chem_report/h17chem-index.html)
- 13) H.Yamagata, H.Saino, M.Minamiyama and M.Takahashi (2006): Comprehensive Management of Chemical Substances in a Water Environment Using PRTR Data, Water Science and Technology, International Water Association, 53(11), pp.99-106 (Selected Proceedings of the International Conference "Sustainable Development of Chemical Industries with the Environment" of International Water Association, Tsukuba, Japan, 14-16 July, 2005)