



環境省平成22年度化学物質の内分泌かく乱作用に関する公開セミナー

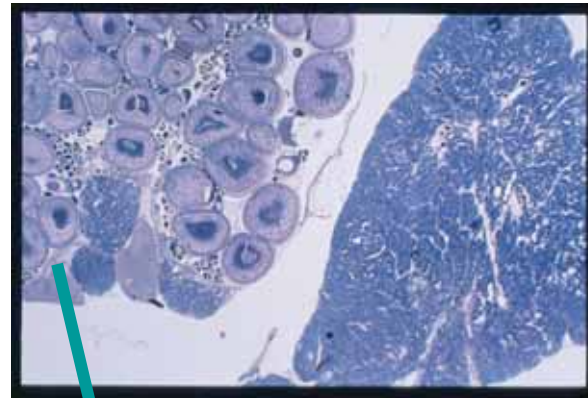
都市排水に由来した エストロゲン類の汚染と動態

2010年12月15日

田中宏明(京都大学)
南山瑞彦, 鈴木穰(土木研究所, PWRI)
Andrew JOHNSON
(Centre for Ecology and Hydrology, CEH)

EDCとして重要なエストロゲン

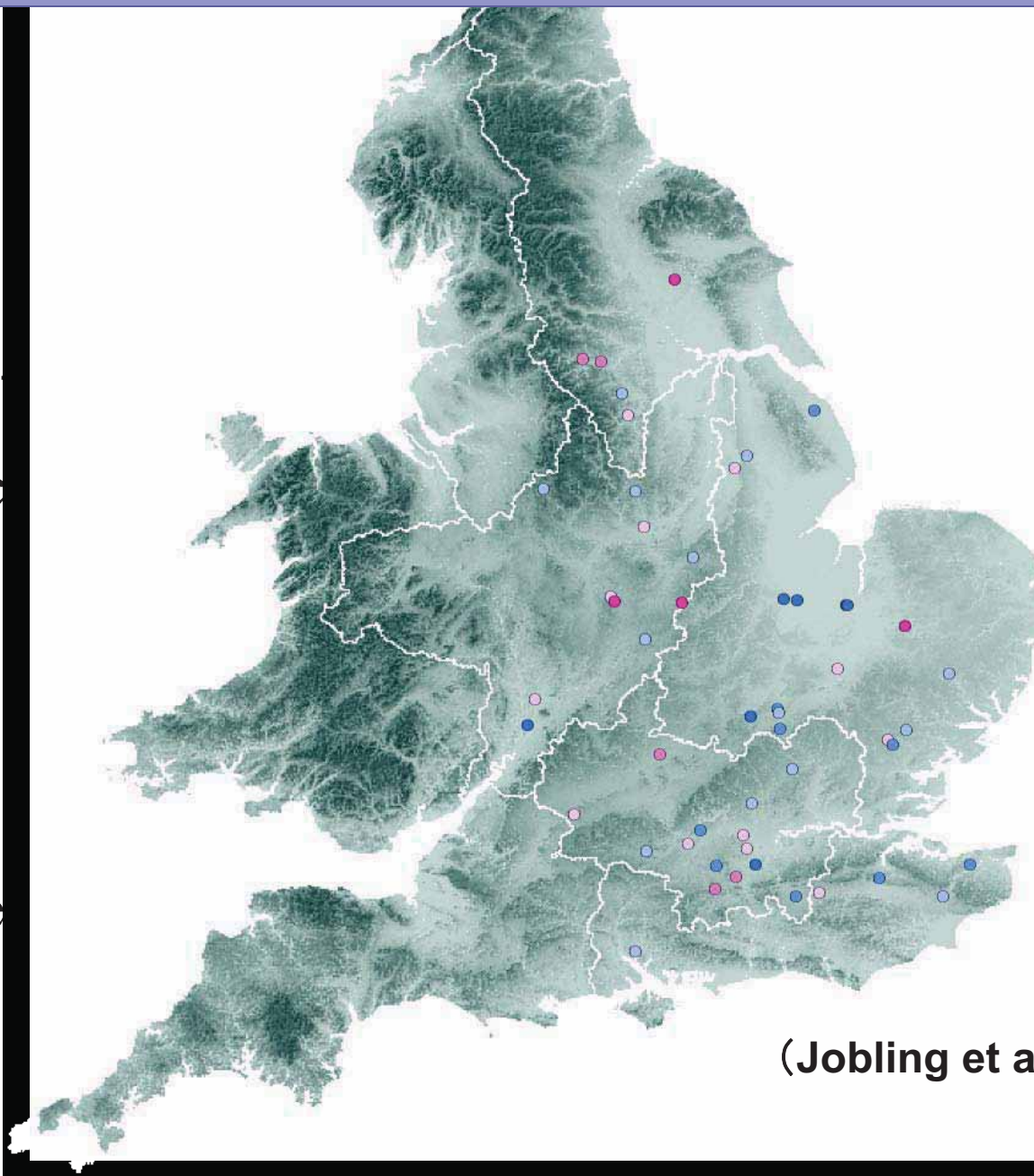
- 化学物質の内分泌かく乱作用に関する日英共同研究事業での共同研究テーマの一つ「排水由来エストロゲン作用の削減効果の評価に関する研究」(2005~2009年)
- 下水処理場から排出されている女性ホルモン様物質がオスの魚類の雌性化を起すことが懸念
- 英国では下水処理場放流先河川でRoachの雌性化が観察される



精巣卵

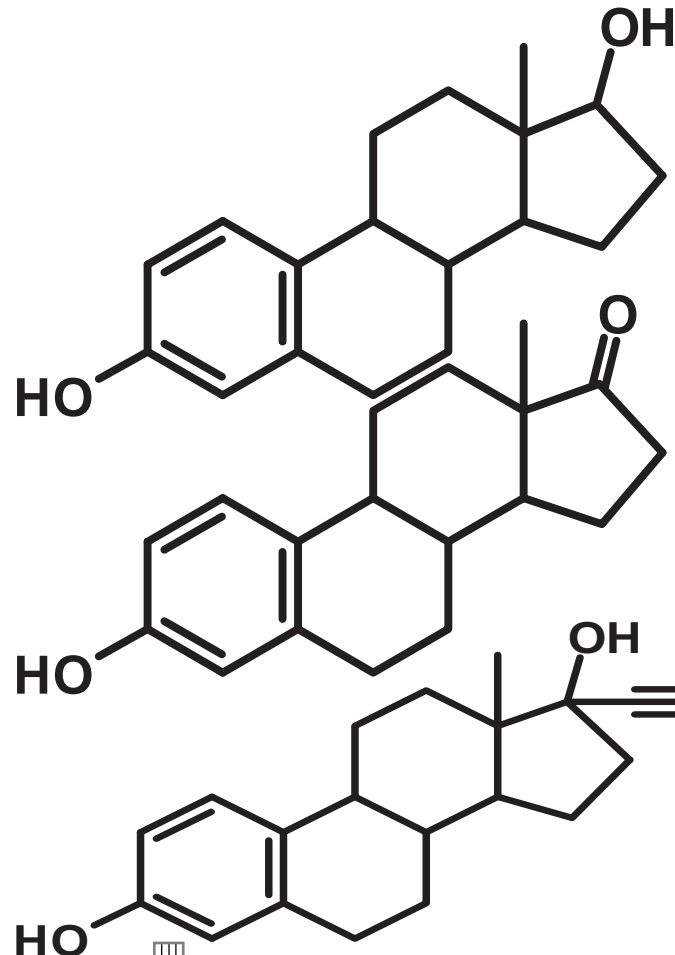
イングランドにおける間性化の状況

- 0 per cent
- 1–20 per cent
- 21–40 per cent
- 41–60 per cent
- 61–80 per cent
- 81–100 per cent



(Jobling et al., 2006)

ヒトがエストロゲン汚染の主な原因

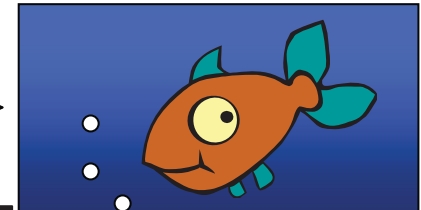
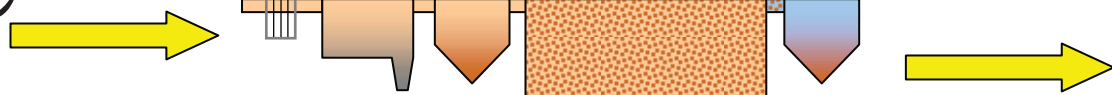


17 β -estradiol (E2)

天然エストロゲン

Estrone (E1)

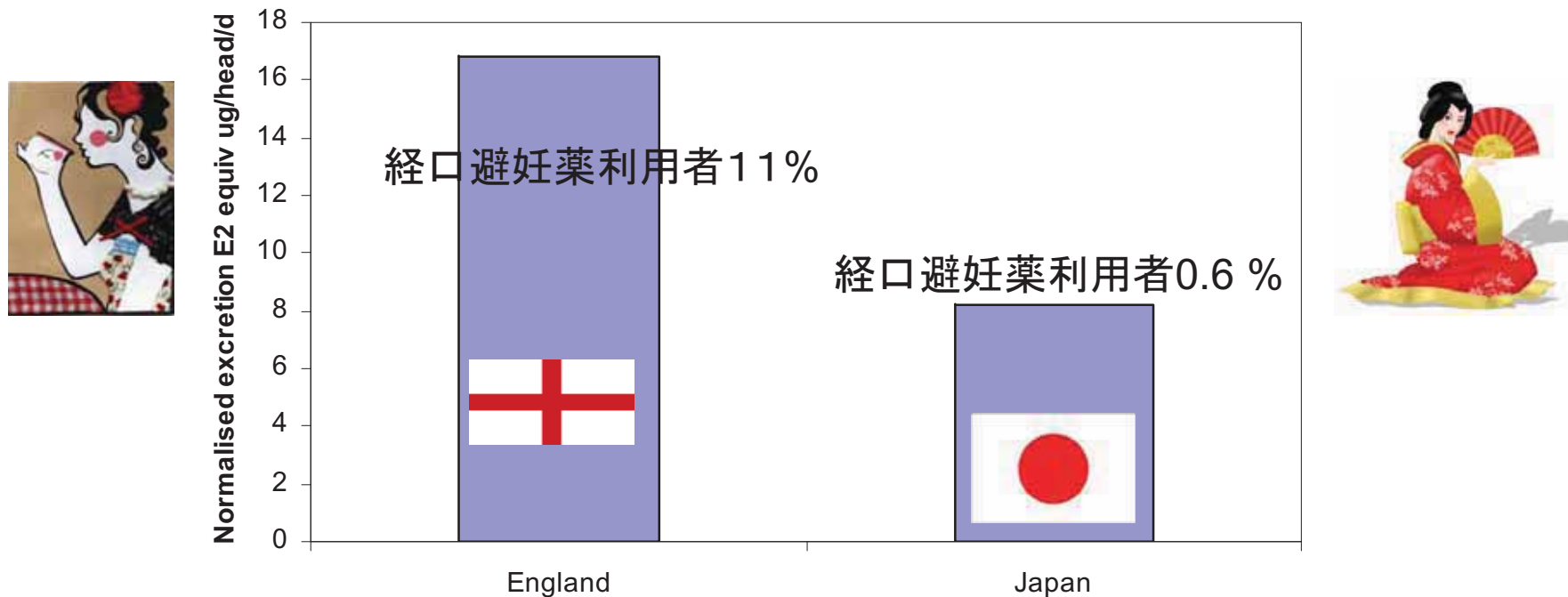
合成エストロゲン
Ethinylestradiol (EE2)



ng/Lのエストロゲンで仔稚魚期での曝露でオスの魚類に不可逆な性攪乱が起こる

日英両国の雌性化の相違の原因は？

日本の河川では野生のオスコイに **2%** の間性化しか見られなかった (国土交通省, **2001**)



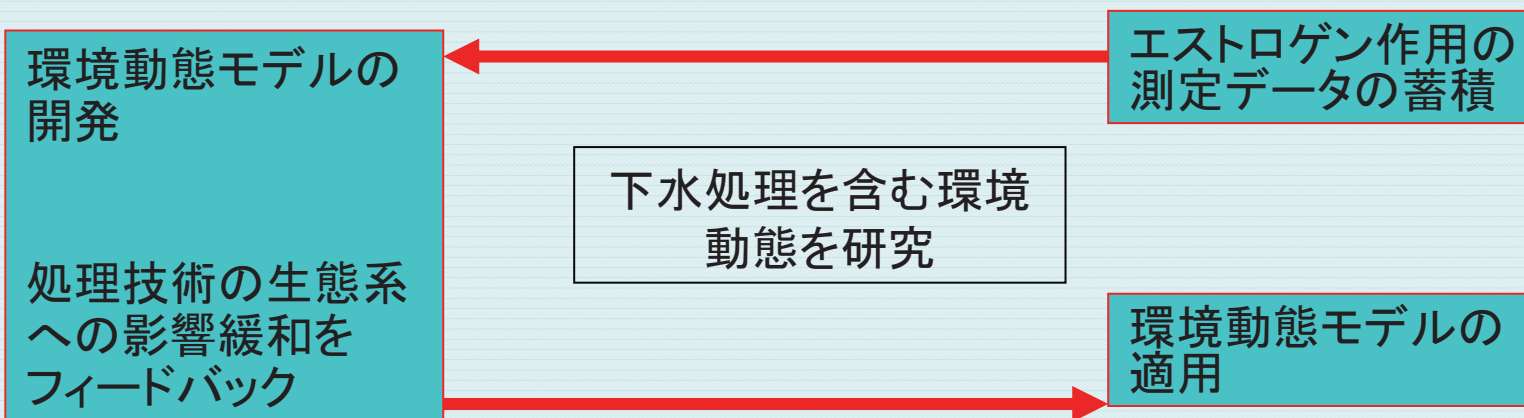
一人あたりのE2換算エストロゲン排泄量(Johnson et al., 2006)

処理の相違? 水文的相違? 都市の地理的状況の相違?

排水由来エストロゲン作用の削減効果の評価に関する研究

河川環境で見出されるエストロゲン作用を予測する方法を研究し、下水処理水に含まれるエストロゲンを削減するための方法を評価することを目的とする

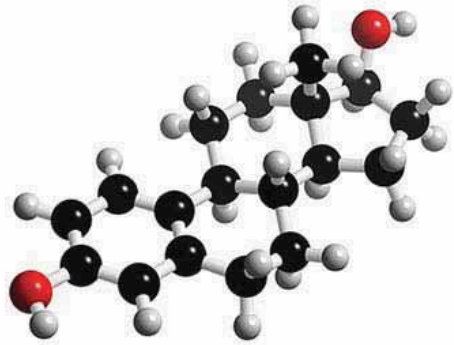
本研究には下水および河川環境でのエストロゲンの動態の把握を含む



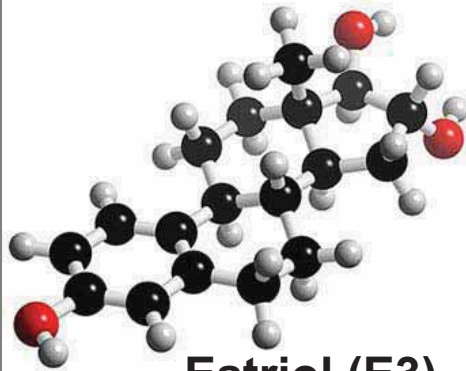
- 1) 抱合体を含むエストロゲンの測定方法を改善する
- 2) 河川でのエストロゲン汚染を調査し、対応策を評価する
- 3) 流域でのエストロゲン様物質を予測する方法を開発する

代表的なエストロゲンとその抱合体

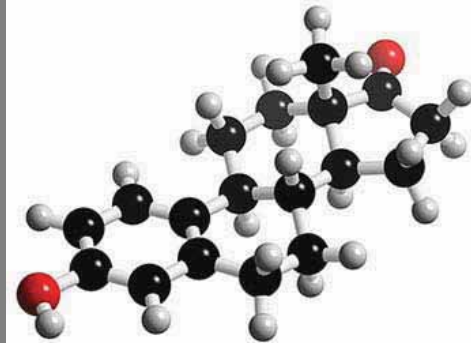
エストロゲンの自由体



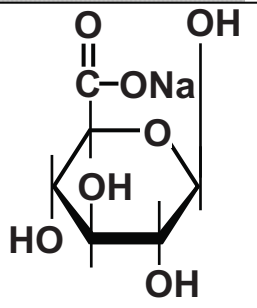
Estradiol (E2)



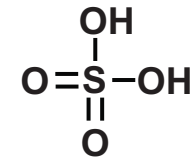
Estriol (E3)



Estrone (E1)

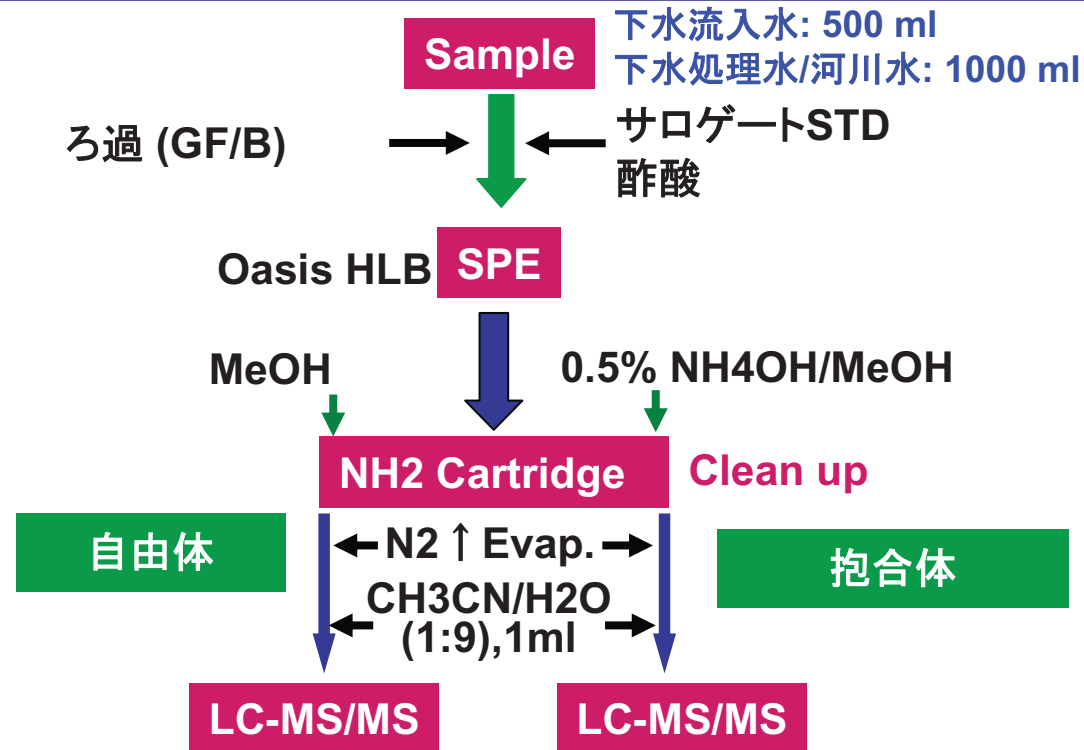


抱合体エストロゲン(グルクロン酸 or 硫酸体)



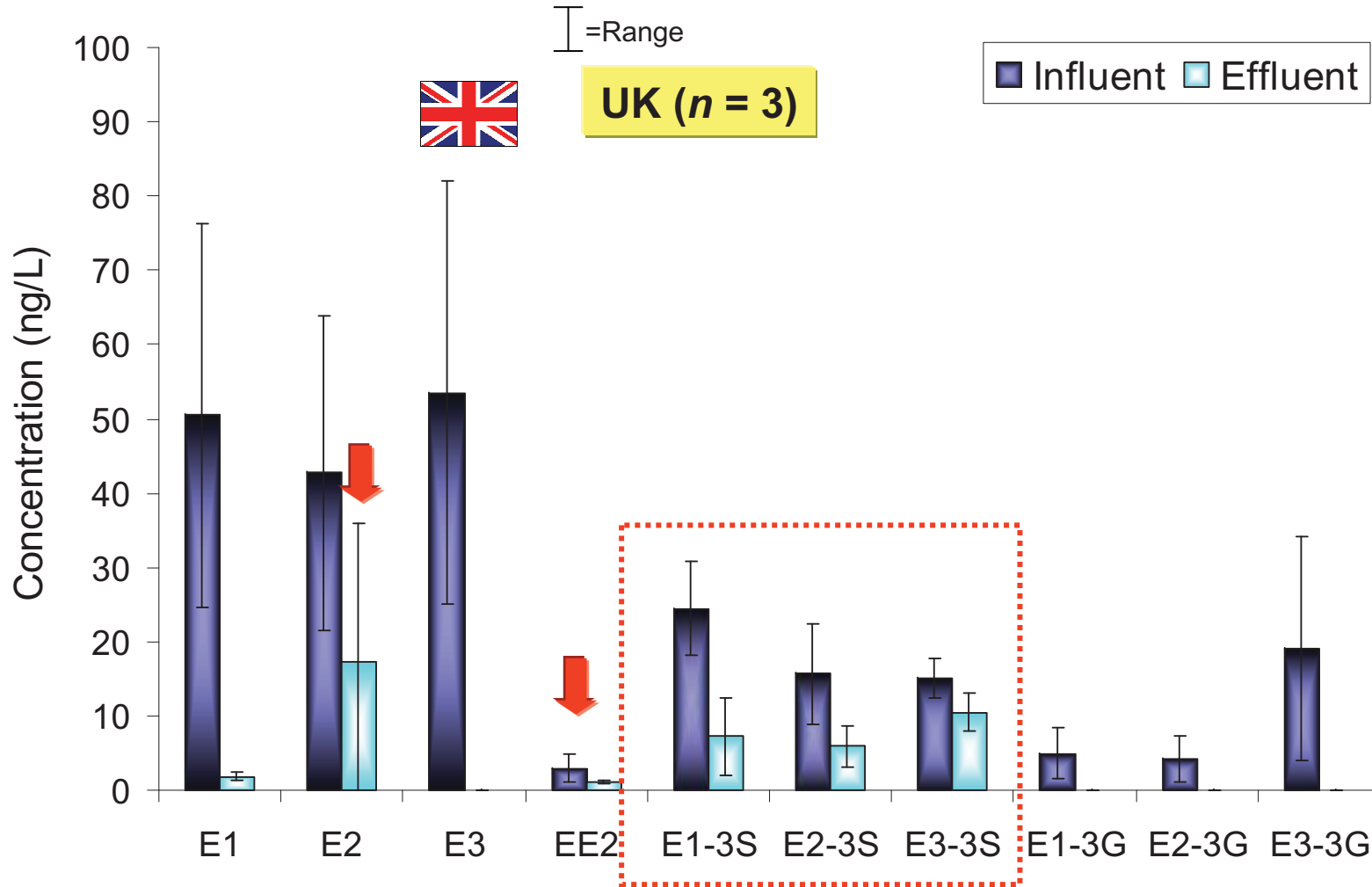
このほか合成エストロゲン Ethynyl estradiol (EE2)

エストロゲン分析での前処理方法



- ◆ Clean-up with NH2 カートリッジのクリーンアップにより自由体のエストロゲンの分析でのマトリックス効果を大幅に削減した
- ◆ Change LC カラムを 50 mm から 100 mm に変え、移動相のパターンを変更しシャープなピークを得ることが可能となった
- ◆ マトリックス効果を全体的に削減し、高い回収率が得られるようになった

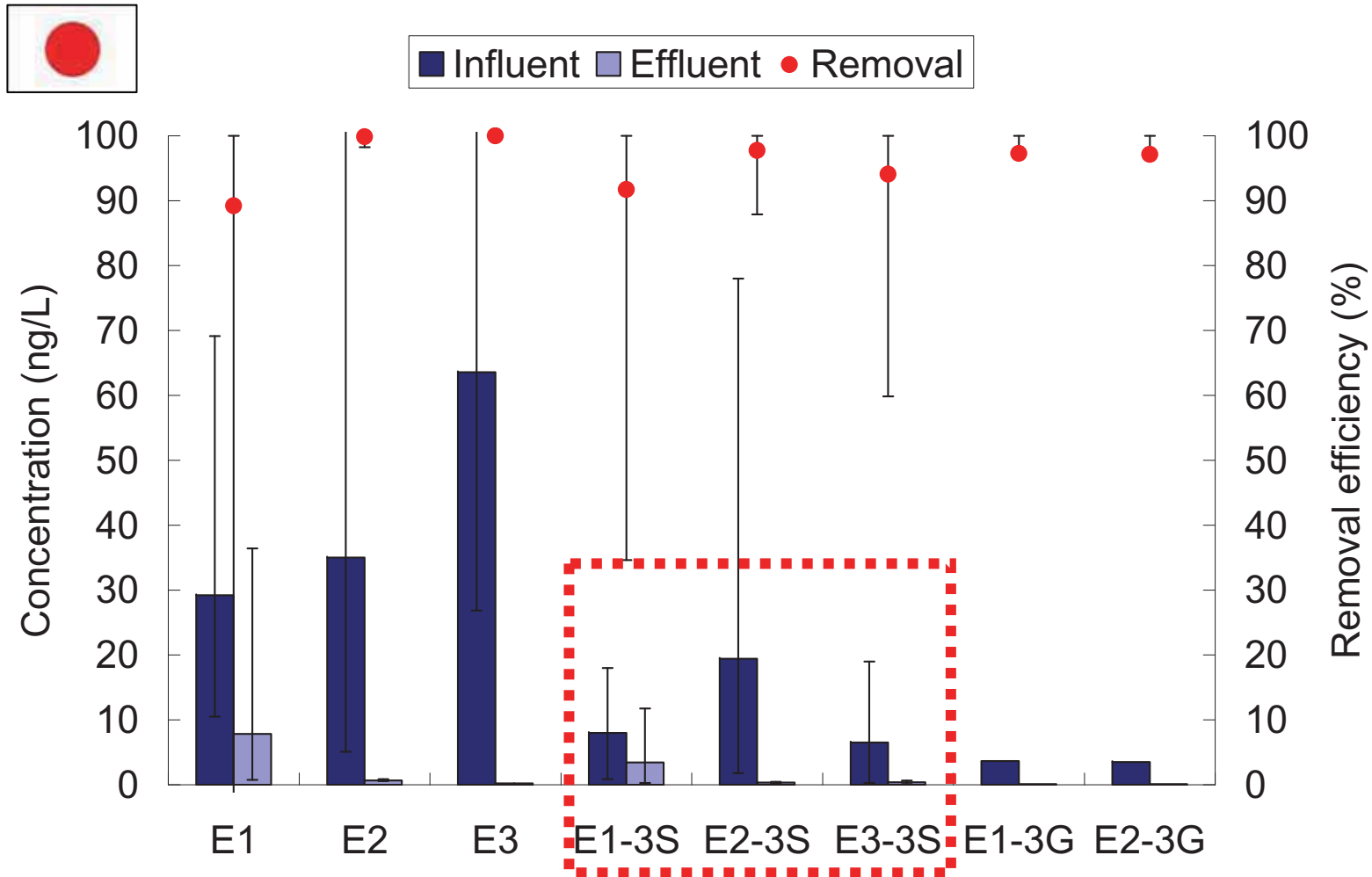
英国下水処理場での自由体・抱合体エストロゲン



- 主要なエストロゲンはE1, E2, EE2
- 流入下水、放流水とも硫酸抱合体が検出
- 通常、グルクロン酸抱合体は流入水のみ存在

日本の下水処理場での自由体・抱合体エストロゲンと除去率

n=29

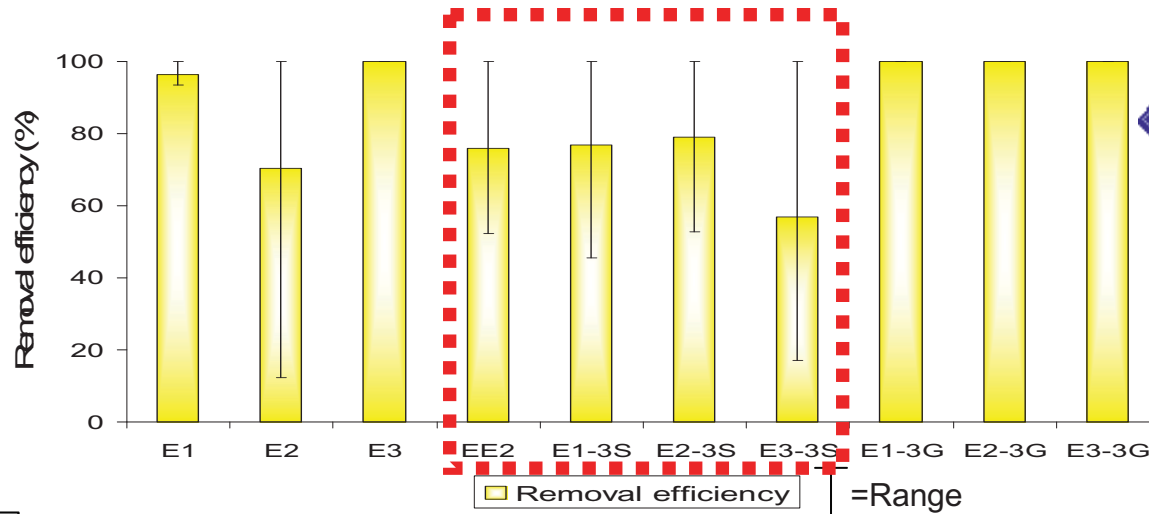


- 下水、放流水とも**EE2** は全く検出されていない
- 下水処理場放流水の主要なエストロゲンは E1 と硫酸抱合体
- E1と硫酸抱合体を除いて除去率は高い

日英下水処理場の除去率の比較



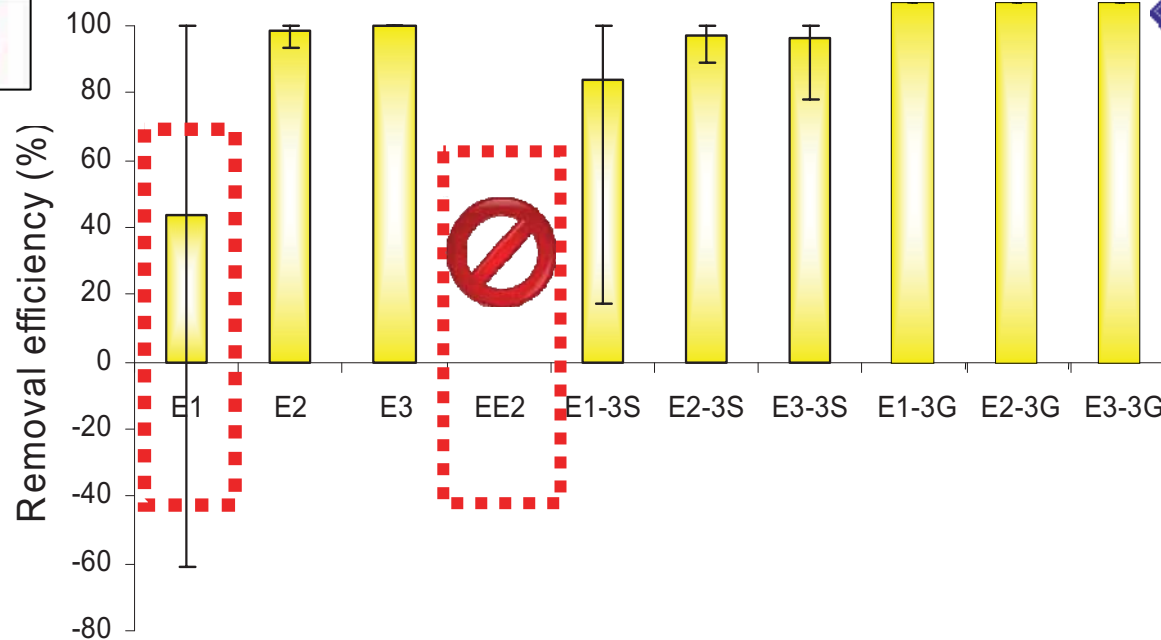
UK (n = 3)



◆ E2, EE2, 硫酸抱合体を除いて高い除去率

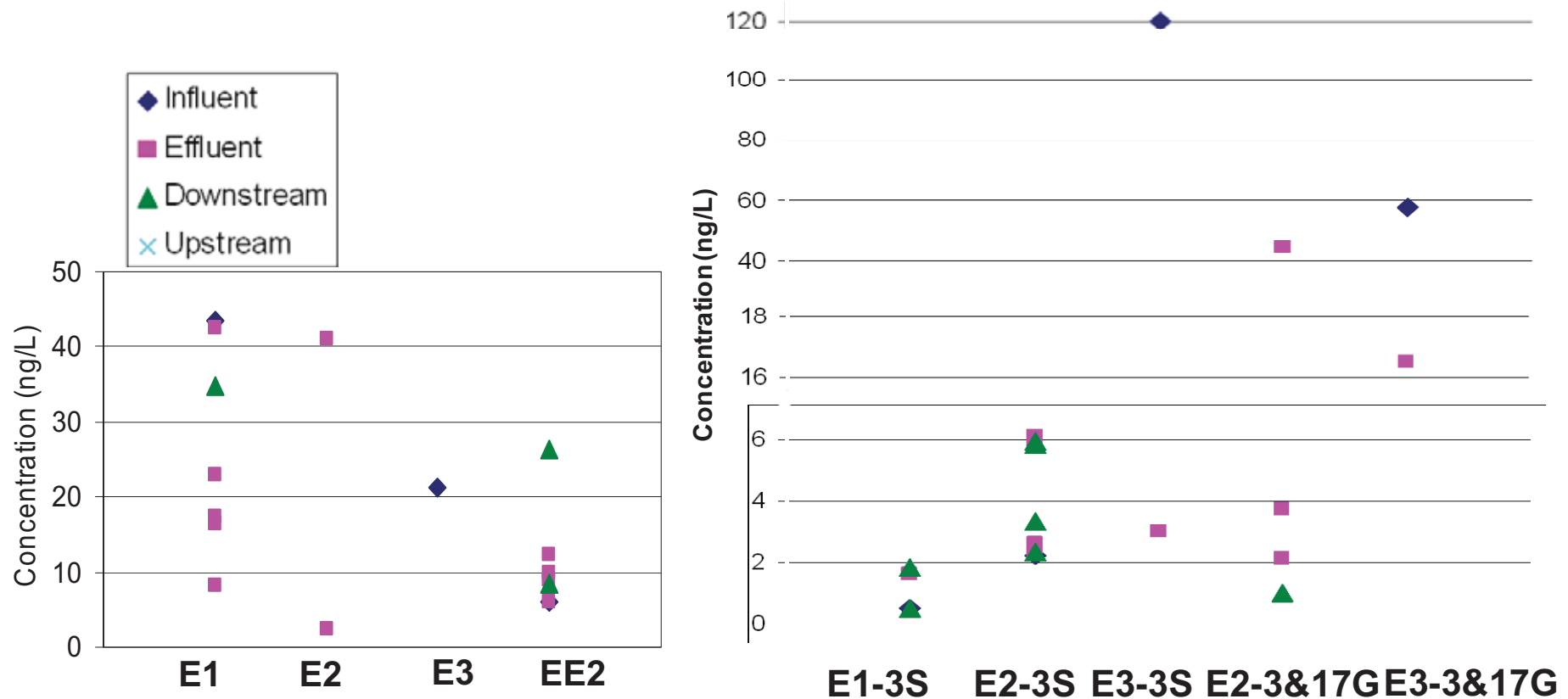


Japan (n = 9)



◆ E1と一部の硫酸抱合体を除いて高い除去率

降雨時での英国の下水処理場放流水や 下流河川水のエストロゲン濃度



- 下水処理水にはE1や EE2が高い濃度で残り、硫酸抱合体に加え、E2やグルクロン酸抱合体も検出される
- 下流河川からもEE2やグルクロン酸抱合体が検出される

英国は降雨が頻繁に起こる



Sandhurst



Sandhurst



Parking

R. Thames

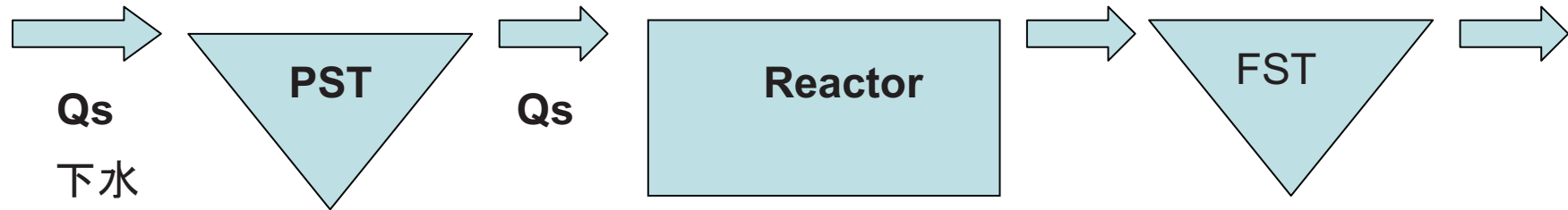


Camberley

仮説

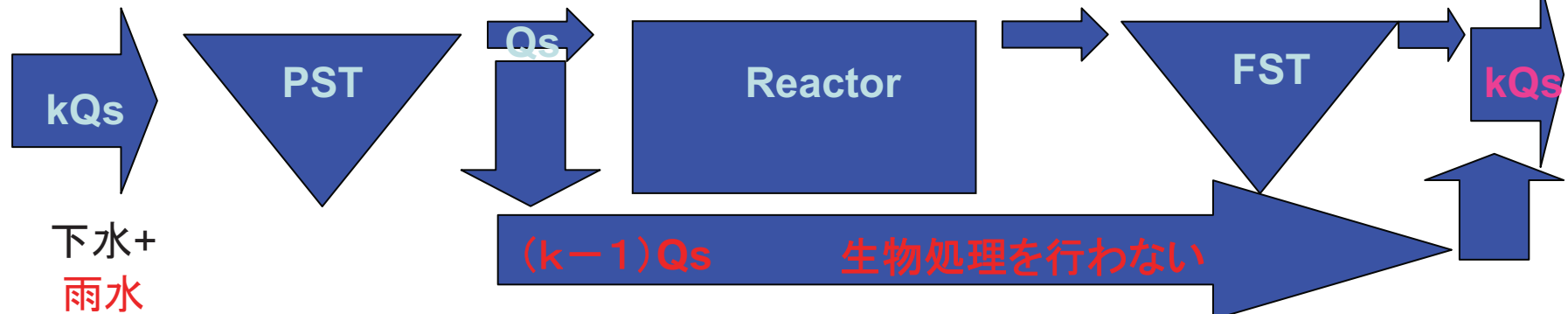
E2とグルクロン酸抱合体が英国の下水処理場の放流水に含まれるのはなぜか？

晴天時は設計流量 Q_s まで生物処理

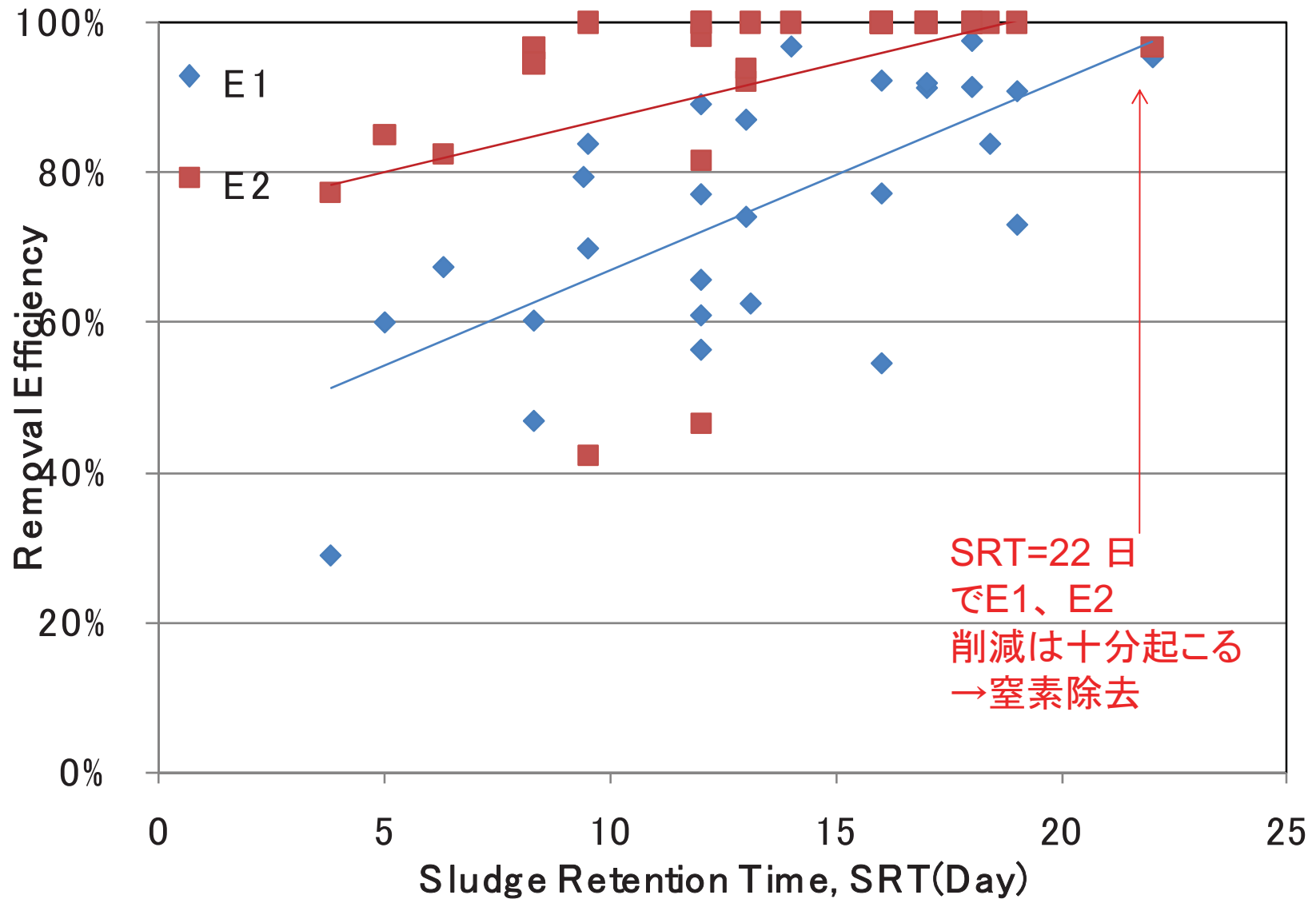


合流式下水道

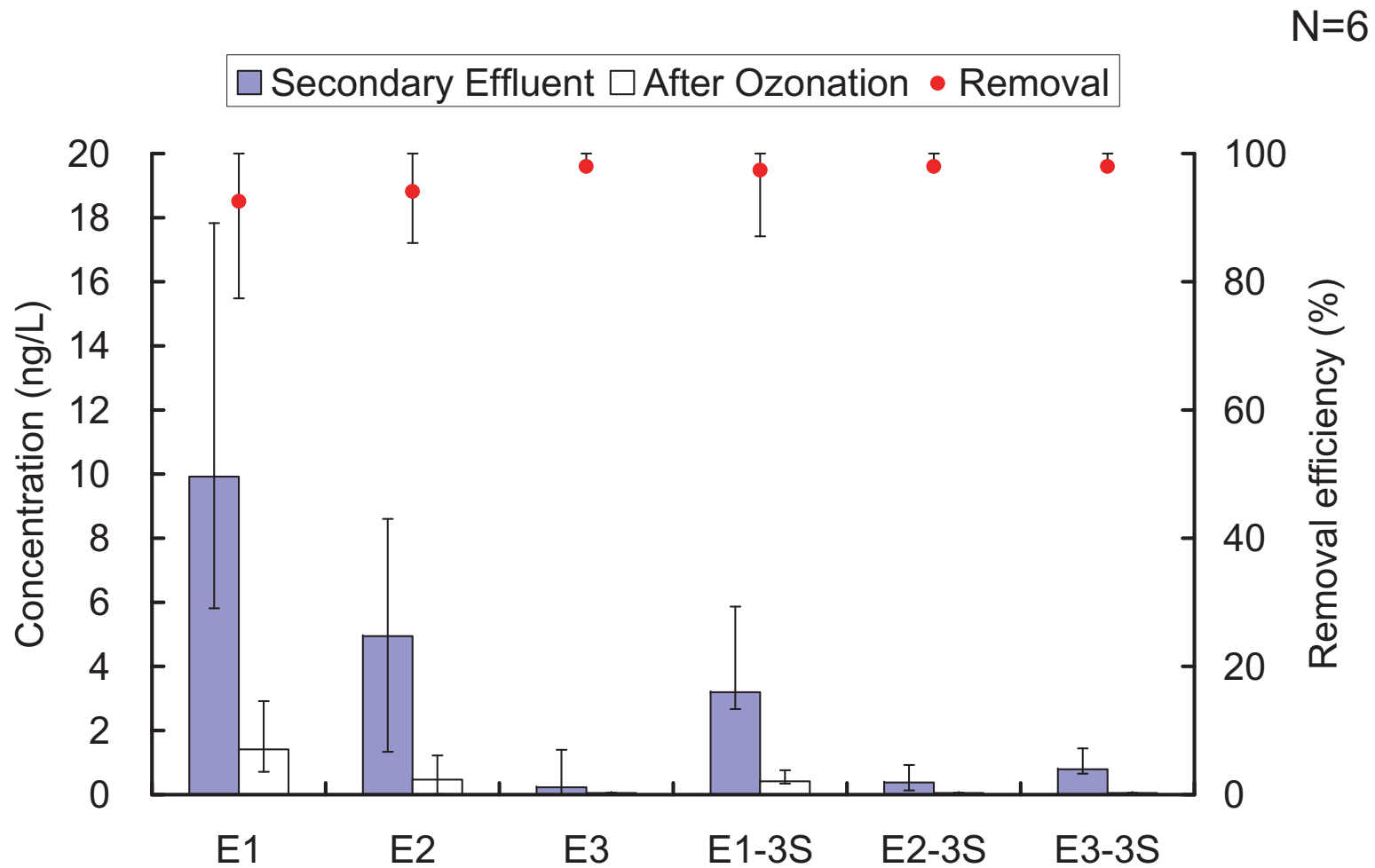
雨天時設計流量 Q_s を超えると



反応槽でのSRTの相違によるエストロゲンの除去率

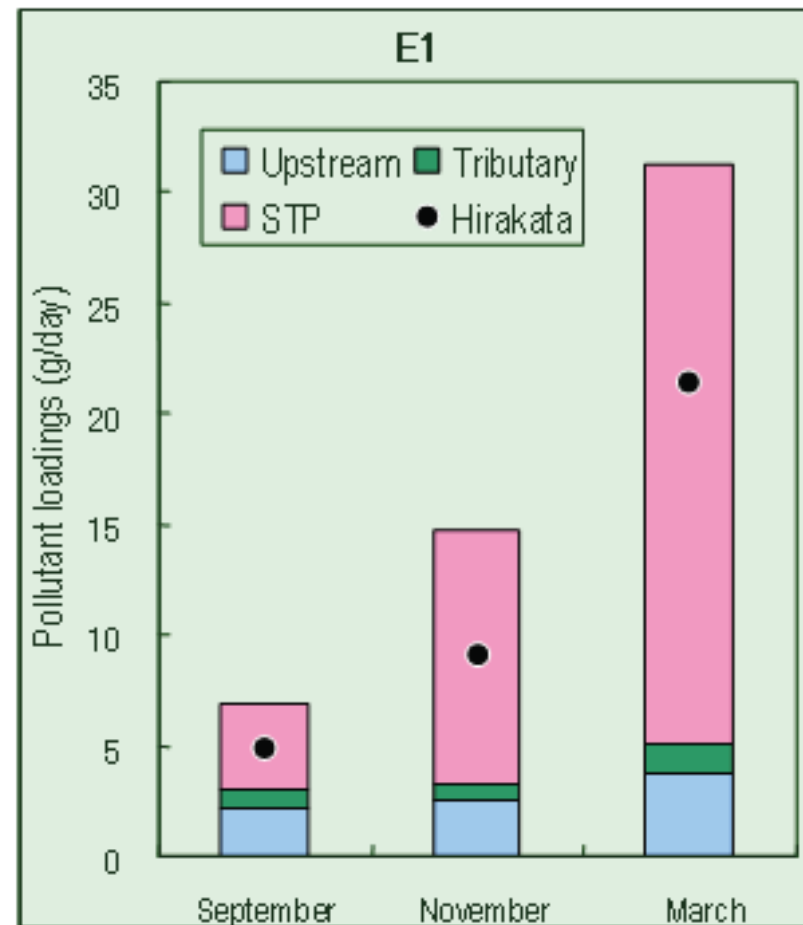
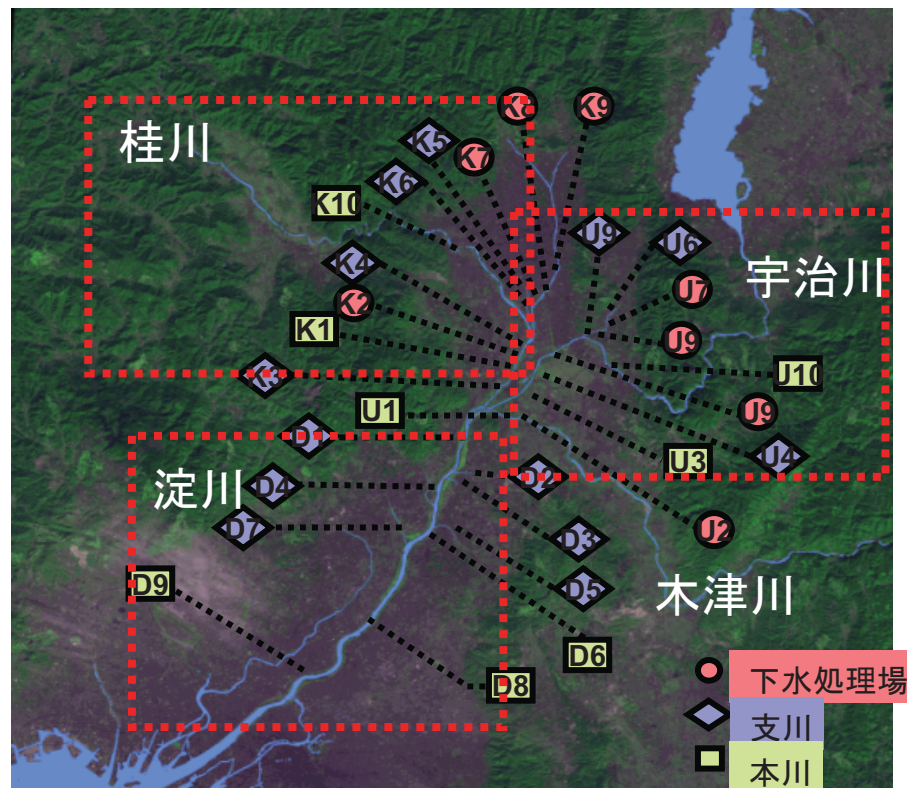


オゾン処理はエストロゲン削減に有効



■ 硫酸抱合体の削減も初めて確認された。

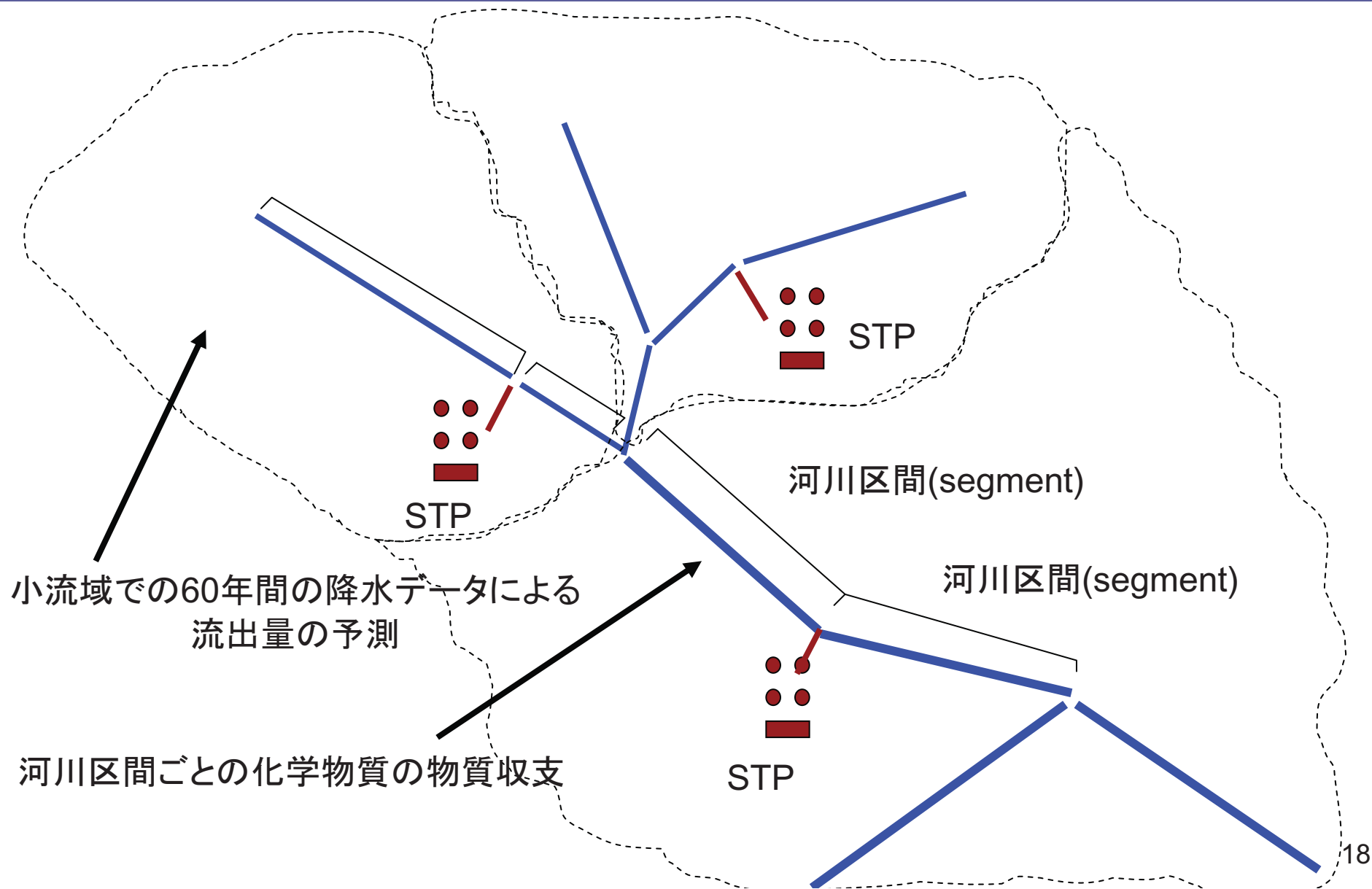
淀川流域でのエストロゲンの存在実態



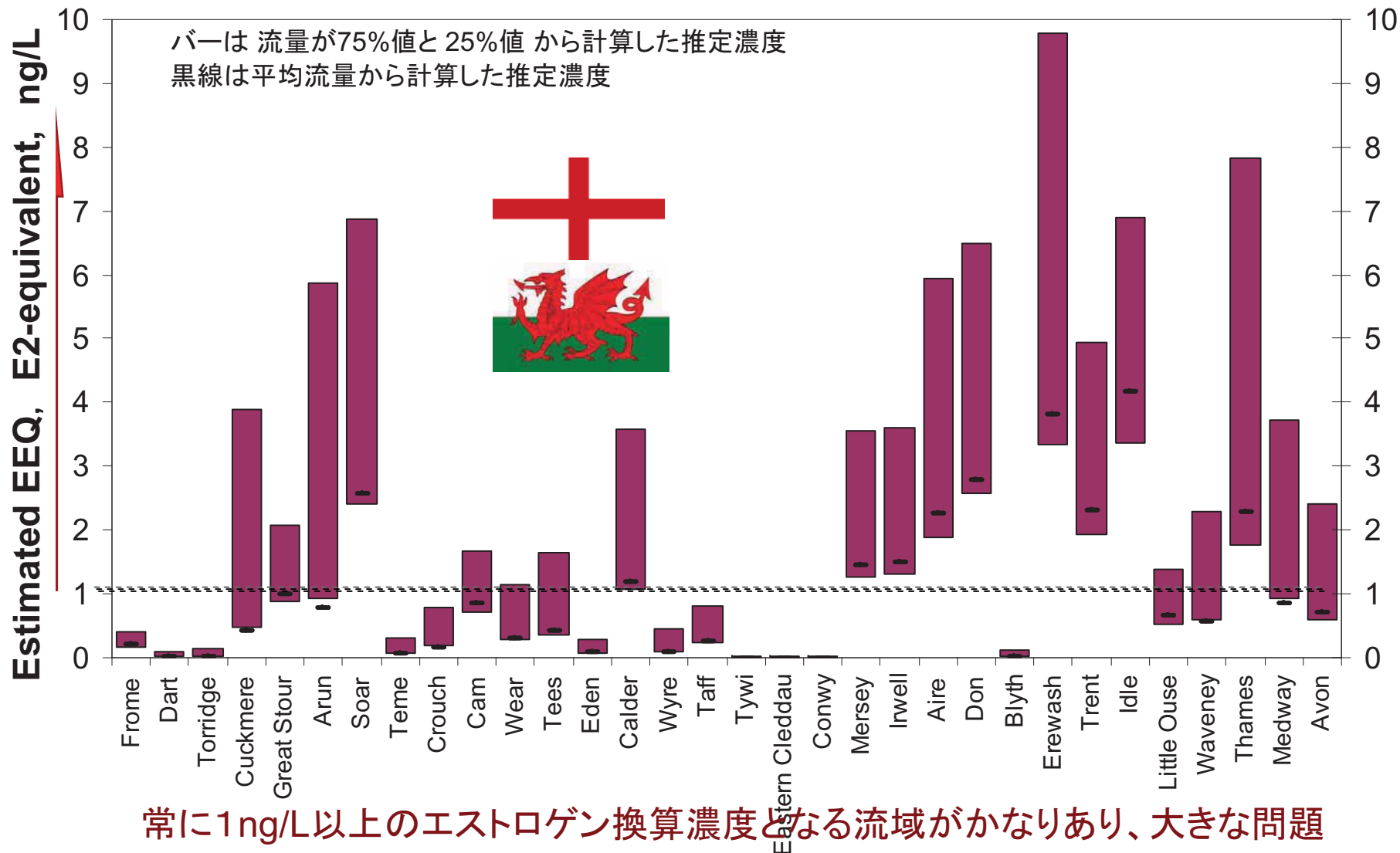
上流、支川、下水処理場に由来する淀川への流入
エストロゲン負荷量と枚方地点での通過負荷量

- E2 はほとんどEE2は全く検出されず,ほとんどが E1で存在
- E1の負荷量は季節によって変動し, 下水処理場が大きく影響
- E1の負荷量は流下によって減少する

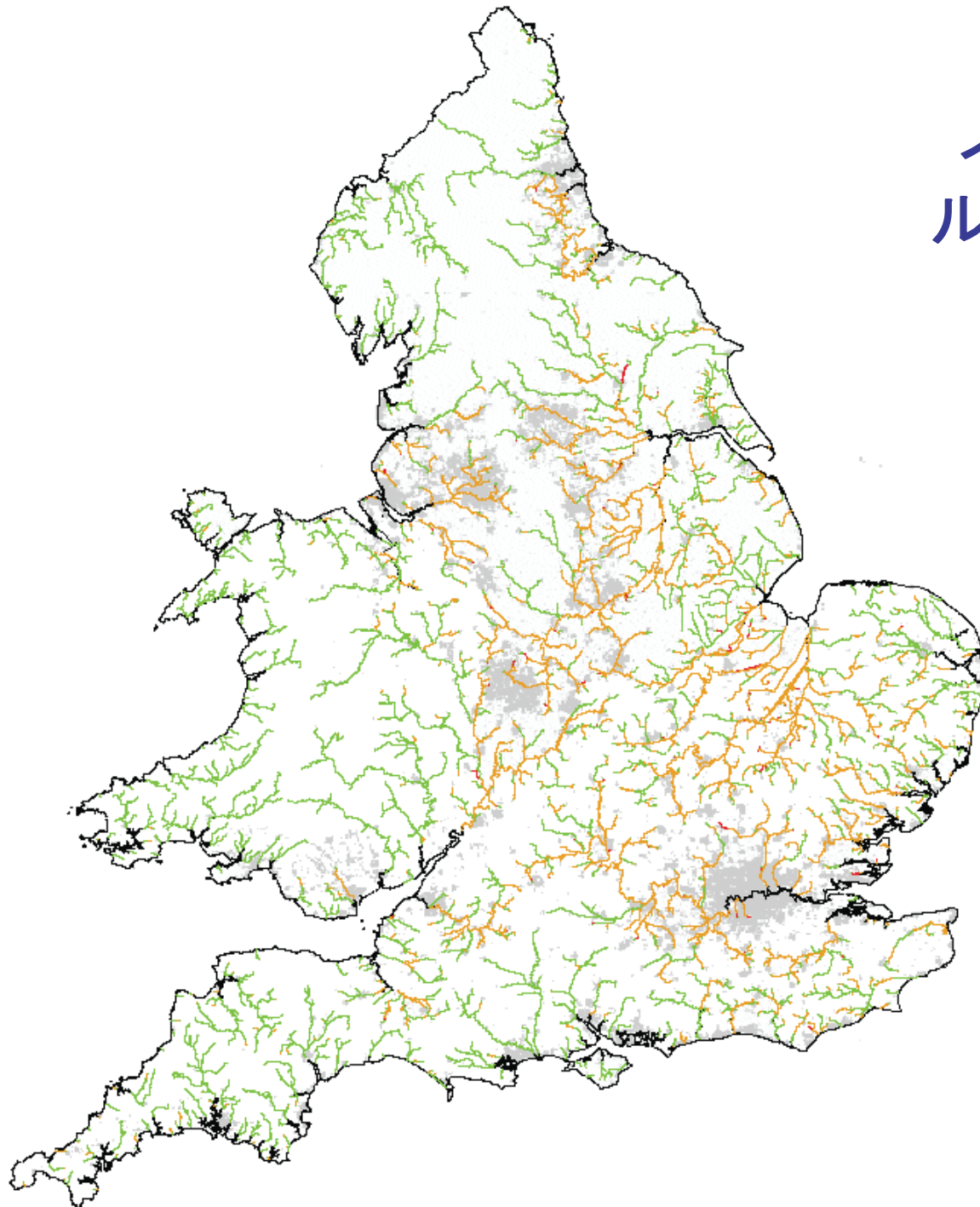
流入負荷, 希釈, 取水, 流下による変化の要素を含む 流域のモデル化



イングランドとウェールズ流域でのエストロゲン換算濃度EEQ (ng/L) の推定



イングランドとウェールズでの内分泌かく乱のリスク



放流と取水を考慮した LF2000-WQX モデルによる

流域ごとの流量データを算定

下水処理場ごとの位置と人口に基づいたデータからエストロゲン濃度を推定

河川でのエストロゲン減少を英国河川での実験値から推定

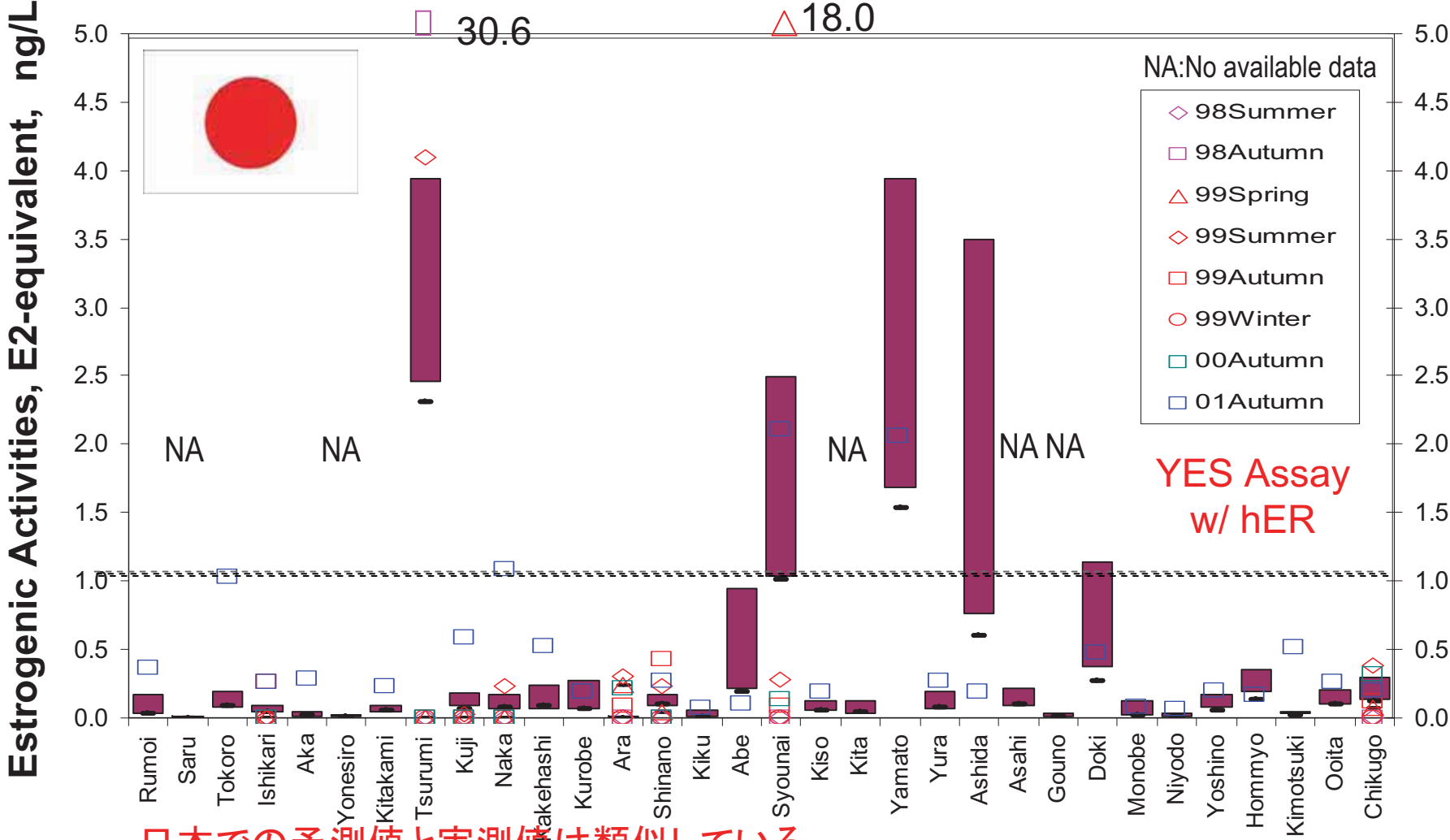
Risk Class

— No risk

— At risk (>1 ng/L EEQ)

— High risk (>10 ng/L EEQ)

日本の河川でのエストロゲン換算値EEQ (ng/L) の推定値と実測値の比較



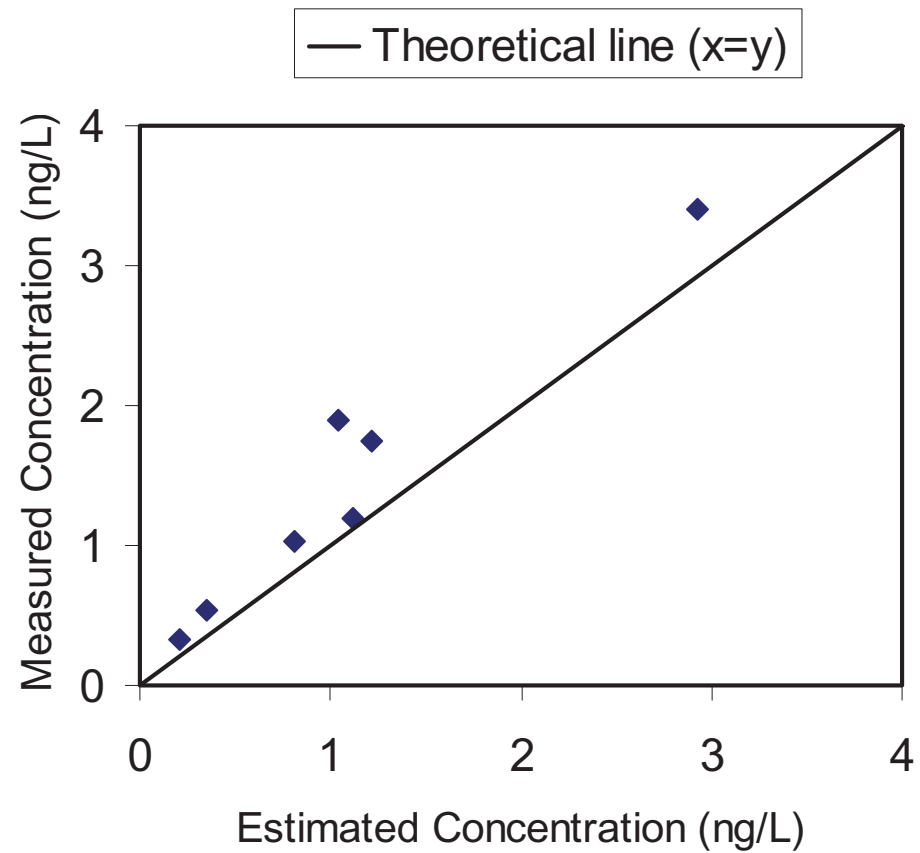
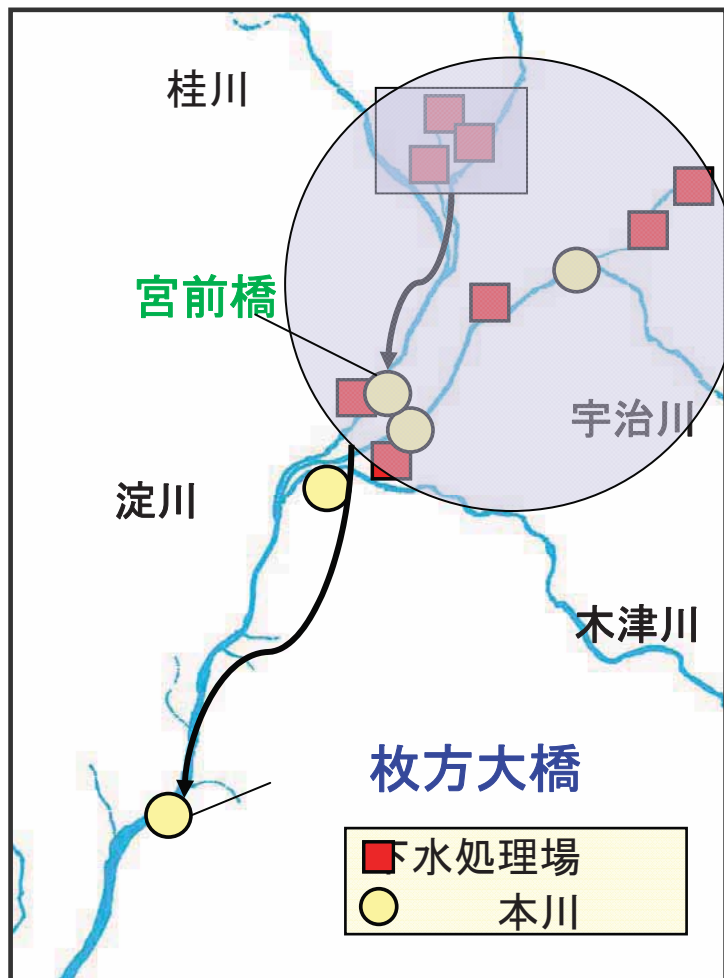
日本での予測値と実測値は類似している
 都市河川を除いて日本の河川の多くは1ng/Lを下回っている

エストロゲンによる内分泌かく乱性が高いと予測される河川流域の例



淀川でのエストロゲンの減少速度

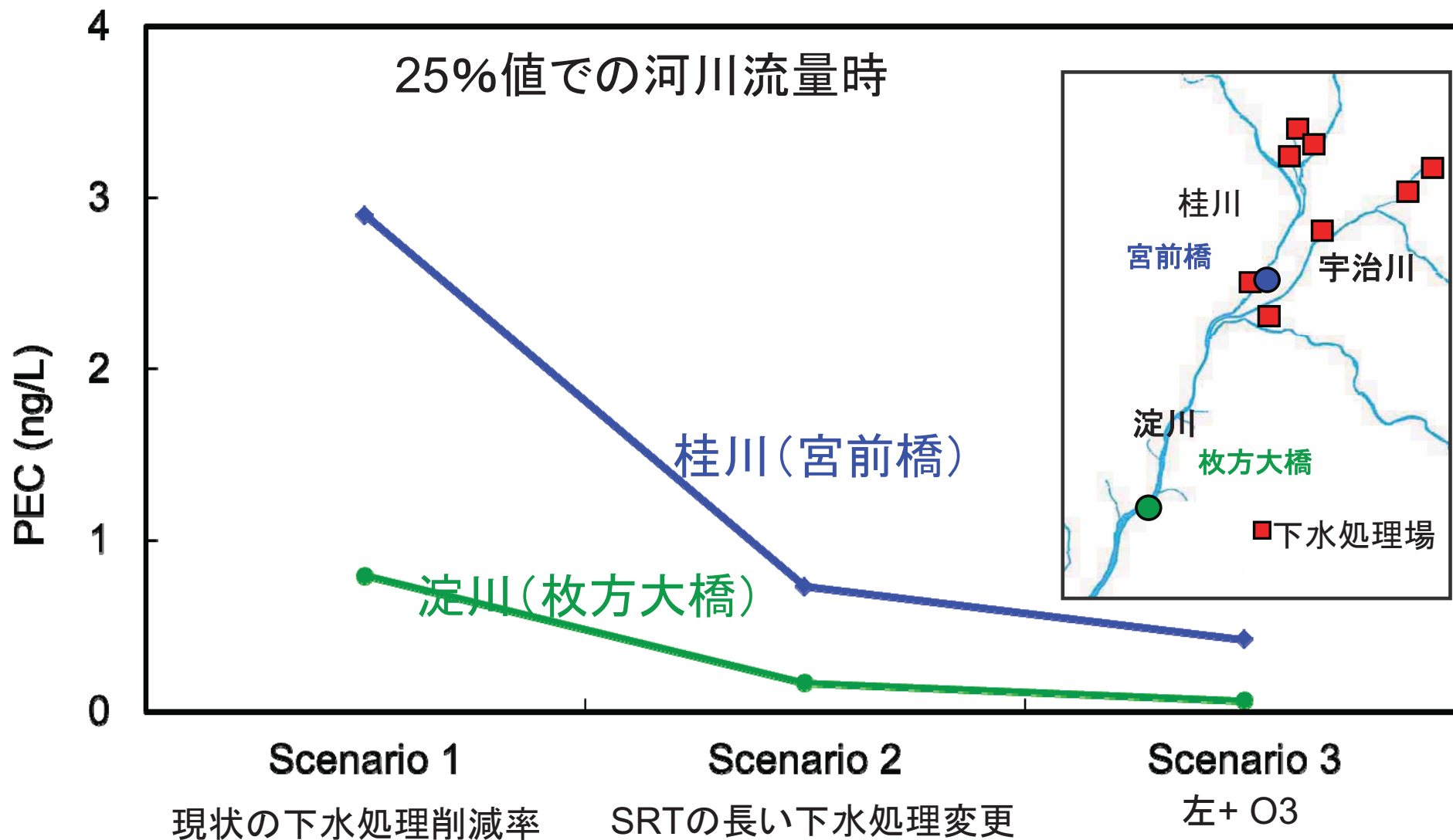
- 一次減少反応を仮定した場合、
- 平均で $k=0.067$ /h で実測濃度とよく一致



下水処理場での削減シナリオ

シナリオ	E1 除去率 (%)	E2 除去率 (%)	内容
1	63	93	下水処理場での実態の除去率 河川での減少係数が平均 k 値
2	92	97	下水処理場での SRTを 22日 に 改善 河川での減少係数が平均 k 値
3	98	99	シナリオ2に加え、下水処理場 でオゾン処理を行う 河川での減少係数が平均 k 値

桂川と淀川での E1 予測濃度



- 長いSRTによる下水処理は 河川のE1濃度を下げ, さらにO3処理を加えると劇的に低下させることが可能.

Summary

- 英国の下水処理場からは、日本に比べて高いEE2やE2が放流されている
- 長いSRTによる活性汚泥法による運転やオゾン処理を加えると下水処理水のエストロゲンの大幅な削減が可能
- 流域でのエストロゲン濃度を放流、取水、希釈、流下による減少を考慮したモデルを作成
- 水文状況、都市の位置、エストロゲンの構成等の違いから推定されるエストロゲン濃度は英国は日本より高濃度が推定される河川が多い
- 淀川の場合、下水処理でのエストロゲン削減の効果は下流の河川に及ぶと推察される

Acknowledgements

採水や情報提供に協力いただいた国土交通省や関係公共団体に感謝いたします。また本研究の一部は、環境省、日本学術振興会から研究助成いただきました。



12th Annual Scientific Workshop UK-Japan Co-operation for Research on Endocrine Disrupters in the Aquatic Environment held at Otterburn Hall, Northumberland National Park, UK on 2-4 November 2010