

海水混合域における河川水中のエストロゲンの挙動

宮崎大学大学院工学研究科 学生員 ○古川隼士

宮崎大学工学部 正会員 鈴木祥広

1. はじめに

河川水中において、溶存鉄はフミン物質等の溶存有機物と錯体（溶存有機鉄）を形成して河口・沿岸域等の海水と河川水が混合する水域まで運搬され、海水との混合によって、有機物から鉄が遊離して水酸化鉄等の粒状鉄（コロイド鉄も含む）として凝集・沈降する¹⁾。この溶存鉄の凝集・沈降において、共存する浮遊懸濁物や溶存物質あるいは溶存有機物の凝集も生じるとされる。河口・沿岸域は生物生産性が高く、しかも河川水に含まれる多様な溶存・懸濁物質の挙動に劇的な変化をもたらす化学的反応に富んだエリアである。一方、水環境における外因性内分泌攪乱物質と称される化学物質において、調査・研究対象の最重物質として、人畜由来の17 β -エストラジオール(E2)が挙げられている。「環境ホルモン戦略計画 SPEED98」以降の調査研究によって、水環境の湖沼・河川あるいは下水や下水処理プロセスにおけるE2の挙動に関する知見・情報が多数集積され、下水処理水や浄化槽処理水、ならびにこれら処理水が流入する都市河川には、E2が溶存態として普遍的に存在することが明らかとなっている。E2は、エストロゲン活性の最も高い物質であり²⁾、海水混合域において、鉄やその他の溶存物質とともにE2も凝集・沈降して底質に蓄積される経路があるとすれば、E2が河口・沿岸域の生態系に影響を及ぼす可能性も否定できない。そこで本研究では、土壌から抽出したフミン物質鉄錯体とE2標準物質で作成した模擬河川水と人工海水の混合、実都市河川水と天然海水との混合における鉄、有機物およびE2の変化から、河川水において、溶存鉄の凝集とエストロゲンの動態との関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 模擬河川水の作成方法

土壌からのフミン物質(フルボ酸に分類される)の抽出方法は、試料(森林土壌および河口底泥)500gと0.1N NaOH溶液5Lを1分間攪拌させ、24時間静置させた。その後、3000rpmで20分間遠心分離を行い、pHを1.0以下に調節し、ガラス繊維濾紙(GF/F, Whatman製)で濾過したものをフミン物質抽出液とした。このフミン物質抽出液200mL(有機炭素濃度を300mg/Lに調整)と人工河川水800mLを混合してpHを7.0に調節し、50rpmで24時間攪拌した。攪拌後、濾過して凝析・凝集したフミン物質鉄を除去し、この濾過模擬河川水を用いて海水混合実験を行った。

2.2 試料採水

河川水は、宮崎市街地を流下する八重川から試料を採水し、採水後、直ちにGF/F濾紙で濾過し、混合実験に供した。天然海水は、宮崎県青島水産試験場内に配水されている砂濾過海水をさらにGF/F濾紙で濾過して実験に用いた。河川水と天然海水の電気伝導率は、それぞれ0.42mS/cmと46.9mS/cm、海水の塩分は34.0psuであった。

2.3 海水混合実験

濾過模擬河川水500mLにE2標準物質を最終濃度が10ng-E2/Lとなるように添加し、続いて人工海水500mL(70psu)と混合し100rpmで6時間攪拌した。混合液の塩分は35psuとなる。また、フミン物質鉄の凝集がE2の動態に与える影響について、フミン物質が存在しない場合のE2濃度変化を検討するため、フミン物質非添加である、人工河川水400mL、イオン交換蒸留水100mL、および人口海水500mLの混合液(コントロール溶液)についても調べた。

2.4 分析項目

全有機炭素(TOC)と溶存有機炭素(DOC)は、全有機炭素濃度計(TOC-V, 島津製作所製)、全鉄濃度(T-Fe)と溶存鉄濃度(D-Fe)は、Ferrozine吸光高度法⁴⁾(波長562nm, UV-2200, 島津製作所製)でそれぞれ測定した。

2.5 E2分析法

E2濃度は、6時間攪拌後、濾過した濾液と使用した濾紙をそれぞれ分別して分析した。濾液の溶存E2はELISA法で測定した。懸濁物質の残った濾紙はメタノール10mLで超音波抽出し、再度濾過した。濾液を濃縮乾固させ、残留物にDMSOとメタノール(1/10)を加え溶解し、溶解液が1%DMSO, 10%メタノールとなるように蒸留水で調整し²⁾、この溶解液中のE2をELISA法で測定した。

3. 結果と考察

3.1 模擬河川水のE2変化

模擬河川水(森林土壌: D-Fe, 59.1 μ g/L; DOC, 48.7mg/L; E2, 10ng/L, 河口底泥 D-Fe, 75.2 μ g/L; DOC, 47.4mg/L; E2, 10ng/L)と人工海水の混合実験において、いずれのフミン物質抽出液を用いた場合においても、鉄は海水混合によって凝集し、T-Feの50%以上が溶存態から懸濁態に変化し、濾過によって除去された。海水と混合することによってフミン物質から遊離し、水酸化鉄フロックを形成した¹⁾と考えられる。一方、攪拌後の混合液のTOCとDOCは、ほとんど濃度変化が認められなかった。そこで、フミン物質添加無しのコントロール溶液の濾液と模擬河川水・
キーワード：フミン物質鉄、フミン物質、17 β -エストラジオール(E2)

連絡先：〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1, TEL.0985-58-7339, FAX.0985-58-7344

海水混合液の濾液の E2 濃度を比較すると、いずれの濃度もほぼ同等の濃度で検出された（図-1）。溶存鉄は水酸化鉄フロックとして凝集し、濾過によって除去されたが、E2 は溶存態として存在した。このことから模擬河川水を用いた混合実験では、溶解性フミン物質鉄の凝集と E2 との関連性はないということが強く示唆された。

3.1 河川水を用いた混合実験の有機炭素及び鉄濃度変化

攪拌後の混合液における T-Fe と D-Fe の濃度変化を図-2 に示す。T-Fe と D-Fe はそれぞれ 14.4 $\mu\text{g/L}$ と 8.3 $\mu\text{g/L}$ であった。鉄は海水と混合することで凝集し、濾過によって T-Fe の約 40% が除去された。このことから実河川水においても、河川水中の溶存フミン物質鉄は、海水と混合することによってフミン物質から鉄が遊離し、水酸化鉄を形成し、凝集したと考えられる。次に、攪拌後の混合液における TOC と DOC の濃度変化を図-3 に示す。TOC と DOC はそれぞれ 9.6 mg/L と 8.4 mg/L であり、幾分 DOC の方が低くなったが、大幅に DOC が低下する傾向は見られなかった。このことから実河川水において溶存有機物は、海水と混合することによる凝集作用はほとんど認められなかった。都市河川水の溶存有機物質は海水と混合してもその大部分が溶存態として保存的な挙動を示すことが示唆された。

3.2 河川水を用いた混合実験の E2 濃度変化

攪拌後の混合液の濾液と濾紙から E2 を再抽出した溶解液の E2 濃度を比較した（図-4）。3 回の繰り返し実験において、濾液の E2 濃度は、それぞれ 1.0 ng/L 、1.2 ng/L および 1.3 ng/L であり、ほぼ一致した。一方、濾紙の E2 濃度は、3 回の実験でいずれも検出下限値以下（0.025 ng/L ）であり、濾紙上には E2 がほとんど存在しなかったと判断される。海水混合によって鉄が水酸化鉄フロックとして凝集し、濾過によって除去されたにもかかわらず（図-2）、E2 は溶存態として安定に存在したことがわかった。

4. まとめ

河川水と海水と混合することによって、河川水に含まれる溶存有機鉄の鉄は、溶存有機物質から遊離し、T-Fe の約 40% が懸濁態として除去された。しかしながら、E2 は、海水混合による鉄の凝集作用による影響を受けず、溶存態として安定的に存在した。このことから、河川水と海水の混合による溶存鉄の凝集プロセスにおいて、E2 が水酸化鉄フロックとの共沈あるいは吸着によって沈降・除去されないことが強く示唆された。

参考文献

- 1) 藤井学, 佐々木陽, 渡部徹, 大友俊, 大村達夫: 松島湾における溶存有機物質と鉄の空間分布及び季節変化, 水環境学会誌, Vol.29, No.3, pp.169-176, 2006.
- 2) Matsui, S., Takigami, H., Matsuda, T., Taniguchi, N., Adachi, J., Kawami, H. and Shimizu, Y.: Estrogen and estrogen mimics contamination in water and the role of sewage treatment, Water Sci. Technol., Vol.42, 173-179, 2000.
- 3) 鈴木祥広, 平良浩保, 増田純雄, 高橋伸幸, 満山宗人, 下津義博, 丸山俊朗: 都市排水路およびその合流先河川におけるエストロゲンの実態調査, 水環境学会誌, Vol.26, No.11, pp.791-795, 2003.
- 4) Stooky, L.L.: Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent for Iron, Anal. Chem., Vol.42, No.7, 1979.

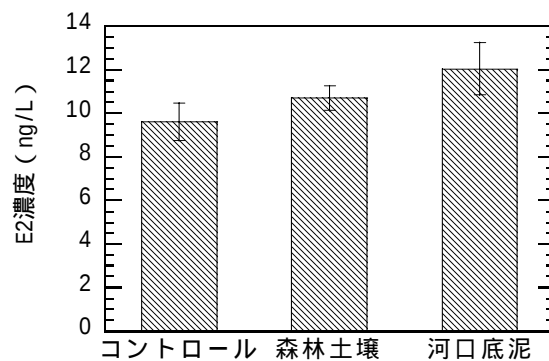


図-1 模擬河川水と海水の混合による E2 の変化.(n=3, 平均 $\pm$ SD)

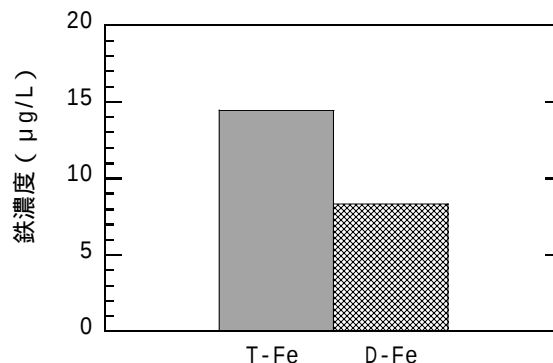


図-2 都市河川水と海水の混合による鉄の変化.

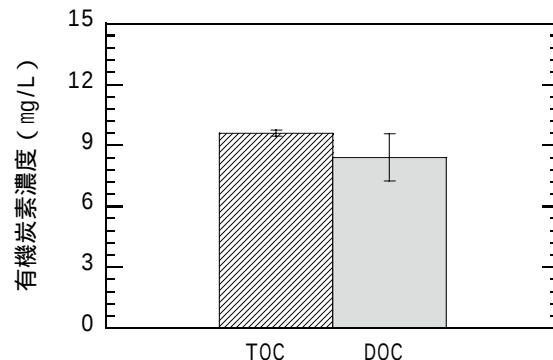


図-3 都市河川水と海水の混合による有機物質の変化。(繰り返し実験 3 回の測定値の平均 $\pm$ SD)

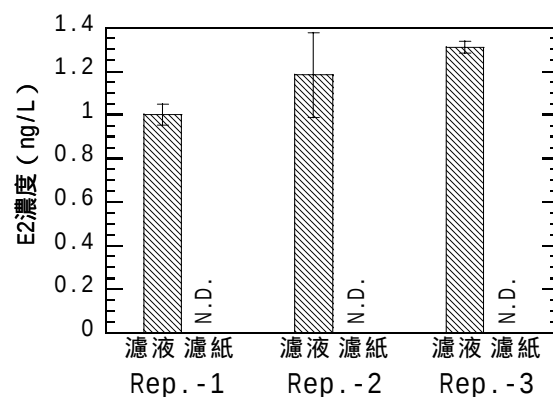


図-4 都市河川水と海水の混合による有機物質の変化。(繰り返し実験 3 回の各 E2 測定値, n=3, 平均 $\pm$ SD)