

## B-21

## 中小河川におけるエストロゲン及びノニルフェノール類の降雨時実態調査

独立行政法人土木研究所水循環研究グループ水質チーム

○壬生勝泰

同上

津森ジュン

同上

田中宏明

## 1. はじめに

内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）による水生生物への影響が懸念されている。英国では下水処理場の放流先河川水で飼育したニジマスのメス化に関する報告がなされ、この要因として下水処理水に含まれるエストロゲンやノニルフェノール（NP）が関与していることが報告されている。国内においても、メス化が懸念される事例が報告されたこと等を受け、国土交通省と環境省が全国的に行った環境ホルモンの実態調査においても、環境水中における環境ホルモンの存在が報告されている。

環境ホルモンの中でも、女性ホルモンであるエストロゲンは、その内分泌攪乱作用の強さから注目され、代表的なものとしては、 $17\beta$ -エストラジオール（E2）、エストロン（E1）、エストリオール（E3）、エチニルエストラジオール（EE2）がある。EE2は、日本でも1999年以降使用が解禁された経口避妊薬ピルの主成分である人工女性ホルモンであり、その普及とともに環境水への排出が懸念される物質である。

また、NPは、界面活性剤ノニルフェノールエトキシレート（NPnEO）の合成原料であるとともに、NPnEOが環境中で分解・還元されることにより生成する物質である。NPはその存在濃度と内分泌攪乱作用の強さから、エストロゲンに次いで水生生物に与える影響が大きいと考えられている。

これらの内分泌攪乱化学物質について、環境水中の濃度レベルが徐々に明らかとなってきている。しかし、そのほとんどが平水時のものであり、出水時の流出特性に関する知見は非常に少ない。そこで本研究では、河川水を対象としたエストロゲン、NP及びその関連物質であるNPnEO、ノニルフェノキシ酢酸（NPnEC）の実態調査を行い、その流出特性についていくつかの知見を得たので報告する。

## 2. 調査方法

## 2. 1 対象河川と流域概要

対象河川は、手賀沼（千葉県）の主要な流入河川であり、過去に土木研究所で調査を行った事例<sup>1)2)</sup>がある大津川である。

大津川流域では下水道整備が大幅に進んでいるものの、排出汚濁負荷量が多い単独処理浄化槽の利用者の割合が依然として高い<sup>3)</sup>。合併処理浄化槽はし尿と台所や風呂等の雑排水を微生物を用いて処理するのに対して、単独処理浄化槽はし尿のみを微生物処理するものの、雑排水については未処理のまま家屋近くの側溝等を通じて河川や湖沼・海域に排出され、水環境悪化の大きな原因となっている。

なお、大津川流域における下水道整備は手賀沼流域下水道により行われており、下水道により収集された汚水は終末処理場にて高度処理した後、利根川に放流されている。

## 2. 2 調査地点

調査地点を図-1に示す。大津川中の橋付近には河川直接浄化施

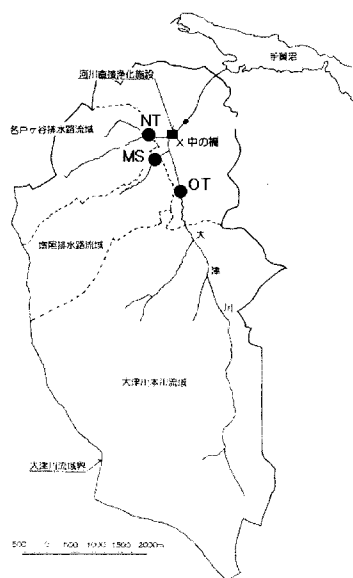


図-1 対象河川と調査地点

設が設置されており、その取水用ラバー堰により生じる背水の影響が及ばないように調査地点を設定した。

各観測地点の流域について、概要を表-1<sup>3)</sup>に示す。各地点の上流域面積は大津川本川が最も大きく、名戸ヶ谷排水路と増尾排水路は同程度である。下水道普及率については名戸ヶ谷排水路が75%を超えているものの、他の2流域では大津川本川が20%、増尾排水路が15%と共に低い普及状況にある。

## 2. 3 採水

調査は2003年5月に実施した。採水地点は、大津川本川 OT、名戸ヶ谷排水路流末 NT、増尾排水路流末 MS とし、採水間隔は降雨初期の水質変動が比較的激しい時間帯は短くし、15分～数時間間隔で行った。なお、水質分析に際しては、採水した全試料の分析は困難であったため、河川流量及び濁度を考慮して分析に供する試料を抽出した。

## 2. 4 水質分析

分析項目は、環境ホルモンとして、人畜由来のエストロゲン (E1, E2, EE2), NP 及びその関連物質である NPnEO ( $1 \leq n \leq 15$ )、NPnEC ( $1 \leq n \leq 10$ ) とした、NPnEC は NPnEO が分解する過程での中間生成体と考えられている物質である。また、併せて、一般項目 (SS、BOD<sub>5</sub>、COD<sub>Mn</sub>、各態室素、各態リン) についても分析した。

NP, NPnEO の分析は、「下水試験方法 (追補暫定版) 内分泌攪乱化学物質編及びクリプトスポリジウム編」<sup>4)</sup>に概ね準拠し、HPLC を用いて行った。また、NPnEC<sup>5)</sup>、エストロゲン<sup>6)</sup>の分析は、LC/MS/MS を用いて行った。なお、これらの分析にあたっては、前処理段階で、ガラス繊維ろ紙 GF/B により、試料をろ液と残渣に分離するが、本調査ではろ液と残渣を別々に測定し、各物質を溶存態成分と懸濁態成分とに分けて検討した。

一般項目の SS、BOD<sub>5</sub>、COD<sub>Mn</sub> の分析については河川水質試験法<sup>7)</sup>によった。各態室素及び各態リンについては、ブラン・ルーベ社製自動比色分析装置 TRAACS2000 により分析した。

## 3. 調査結果

OT 地点における調査結果を図-2 に示す。

降雨時調査は、2003年5月31日から6月

表-1 各調査地点の上流域フレーム<sup>3)</sup>

|         | 流域面積 (ha) | 流域人口 (人) | 処理形態別人口割合 (%) |         |         |       |
|---------|-----------|----------|---------------|---------|---------|-------|
|         |           |          | 下水道           | 合併処理浄化槽 | 単独処理浄化槽 | 汲み取り等 |
| 大津川本川   | 2,400     | 109,537  | 20.1          | 12.5    | 50.8    | 16.6  |
| 名戸ヶ谷排水路 | 437       | 36,493   | 75.1          | 1.6     | 19.4    | 3.9   |
| 増尾排水路   | 424       | 25,421   | 15.1          | 29.0    | 51.4    | 4.5   |
| 大津川流域全体 | 3,698     | 196,123  | 38.2          | 11.1    | 39.9    | 10.8  |

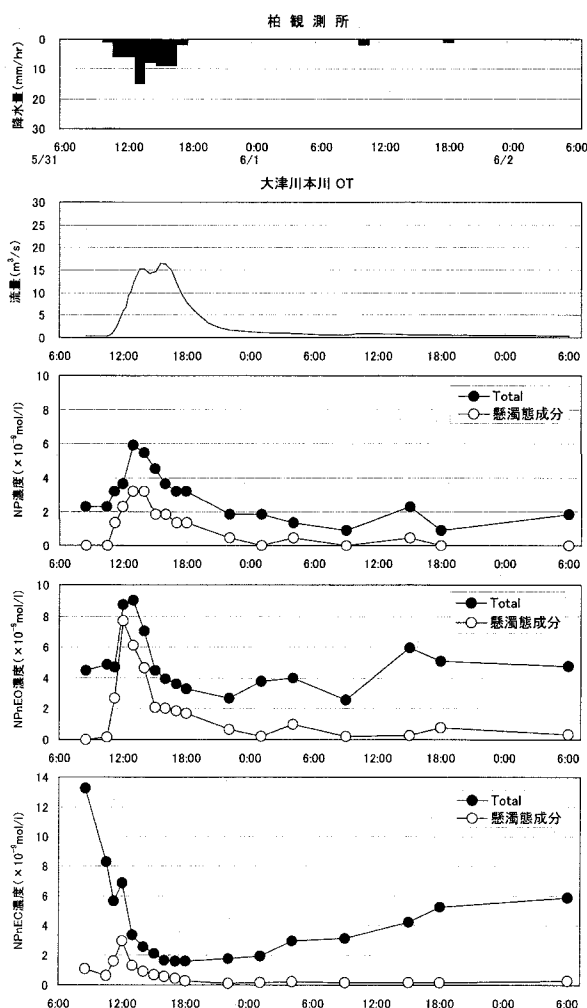


図-2 降雨時調査結果

1 日にかけての降雨を対象とし、調査期間中の総降雨量は調査地点近くの国土交通省柏観測所で 59mm（最大で 15mm/hr）であった。

OT 地点における NP, NPnEO の濃度は、流量の増大と対応して上昇し、NP は最大で  $5.9 \times 10^{-9}$  mol/l であり、降雨開始前濃度の 2.6 倍となった。NPnEO については、最大で  $9.0 \times 10^{-9}$  mol/l で降雨前濃度の 2.0 倍であった。また、NPnEC の濃度は、NP, NPnEO と異なり、流量の増大に合わせて上昇せず、逆に低下の傾向が見られた。

図-2 に併せて各物質の懸濁態成分の濃度を示す。NP, NPnEO については、流量の増大に合わせて懸濁態濃度も増加した。NP 濃度に対する懸濁態成分の割合は降雨前では 0% であるが、その割合が最大となる時点では 63% であった。NPnEO も同様に、降雨前は懸濁態成分の割合は 0% であるが、それが最大で 88%（mol ベース）に達した。また、NPnEC の懸濁態成分の割合は降雨前の 8% から最大で 43% と増加が見られたものの（いずれも mol ベース）、降雨前が  $1.1 \times 10^{-9}$  mol/l、ピーク時が  $3.0 \times 10^{-9}$  mol/l であり、その増加割合は NP, NPnEO と比較して小さいものであった。

なお、負荷量を求めると、NP, NPnEO, NPnEC のいずれも流量の増加とともに大きく増加し、ピーク時には降雨前のそれぞれ 130 倍、87 倍、11 倍（いずれも mol ベース）となり、1～2 桁増加した。

エストロゲンについては、E2 は降雨前に 1 度検出されたのみで、それ以外では検出されなかった。EE2 は全く検出されなかった。E1 は、流量の増大とともに濃度の低下が見られたが、懸濁態成分のみを見ると、降雨前後で大きな変動は見られなかった。また、負荷量で見ると、ピーク時には降雨前の 20 倍に増加した。

なお、NT 地点、MS 地点での調査結果も OT 地点と概ね同様であった。

#### 4. おわりに

本研究では、中小河川を対象に降雨時における環境ホルモンの実態調査を行い、以下の結論を得た。

- 1) NP, NPnEO の濃度は、流量の増大に合わせて増加したが、NPnEC の濃度については、逆に減少する傾向が見られた。
- 2) エストロゲンは、E2, EE2 はほとんど検出されないか、全く検出されなかった。E1 については、流量の増大とともに濃度の低下が見られた。
- 3) NP, NPnEO, NPnEC の降雨時の負荷量は、そのピーク時には降雨前と比較して 1～2 桁増加した。E1 についても同様に 1 桁増加した。
- 4) 環境ホルモンの各物質について、懸濁態と溶解態に分けて検討した。NP, NPnEO, NPnEC とともに流量の増大に合わせて、懸濁態成分の濃度が増加したが、その増加の割合は物質により異なった。

#### 5. 参考文献

- 1) 村上健、渡部春樹、小森行也、閉鎖性水域における栄養塩負荷削減の効果評価に関する調査、土木研究所資料第 2129 号、pp.197-202、1984
- 2) 高島英二郎、田中宏明、中村栄一、手賀沼流入河川における汚濁負荷量の流出特性および年間負荷量の把握、水環境学会誌、Vol.18、No.4、pp.297-306、1995
- 3) 千葉県東葛飾土木事務所、総合浄化対策特定河川事業検討委員会資料、1996
- 4) 社団法人日本下水道協会、下水試験方法（追補暫定版）内分泌攪乱化学物質編及びクリプトスポリジウム編、pp.250-262、2002
- 5) 八十島誠、小森行也、田中宏明、下水試料中のノニルフェノキシ酢酸類の分析、第 36 回日本水環境学会年会講演要旨集、p.526、2002
- 6) 小森行也、八十島誠、田中宏明他、LC/MS/MS によるエストロゲンの分析、第 36 回日本水環境学会年会講演要旨集、p.431、2002
- 7) 建設省河川局監修、河川水質試験方法（案）1997 版 試験方法編、技報堂出版、1997