

# 多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究（その6） －内分泌かく乱化学物質の河川縦断変化－

和波一夫 嶋津暉之 大月正人\*  
(\*埼玉工業大学)

## 要 旨

多摩川と仙川について天然エストロゲンとエストロゲン様物質の縦断調査を行い、次のことが明らかになった。

- (1) 下水処理水および河川水におけるエストロゲン作用強度のほとんどは天然エストロゲンが占めており、人工化学物質の影響は小さいと推測される。
- (2) 天然エストロゲンのうち、下水処理水、河川水ともエストロンが $17\beta$ -エストラジオールの3～5倍の値を示し、エストロンの割合が高い。
- (3) 下水処理場から排出された天然エストロゲンは河川での流下とともに、BOD等の一般項目と比べてかなり早い速度で減少する。その減少速度は水温の影響が大きい。

キーワード：内分泌かく乱化学物質、エストロゲン、 $17\beta$ -エストラジオール、エストロン、エチニルエストラジオール、LC-MS/MS法、ELISA法、酵母法、下水処理場

## 1 はじめに

前報<sup>1)</sup>のとおり、都内河川において雄コイの約1割に精巣異常がみられ、一部の雄コイの血中から高濃度のビテロジェニンが検出された。精巣異常と河川水質との関係は明らかではないものの、河川水におけるエストロゲン作用強度を持つ物質の濃度が、血中ビテロジェニン濃度に大きく影響していた。コイの生殖異常の問題を検討するためには、河川における天然エストロゲンおよびエストロゲン様物質の挙動を明らかにしていく必要がある。今回、天然エストロゲンおよびエストロゲン様物質の濃度が下水処理場からの流入と河川での流下の過程でどのように変化していくかを明らかにするため、多摩川と仙川を対象とした縦断調査を行った。この調査により、河川における天然エストロゲン等の挙動についていくつかの知見が得られたので、その結果を報告する。

## 2 調査方法

### (1) 調査地点

多摩川の6地点、仙川の4地点で調査を実施した。多摩川では放流量が最も多い北多摩一号流域下水処理場の直上流点から下流方向を調査対象にし、仙川では三鷹市下水処理場の上流約500mから下流方向を調査対象にして地点を設定した。図1に調査地点を示す。

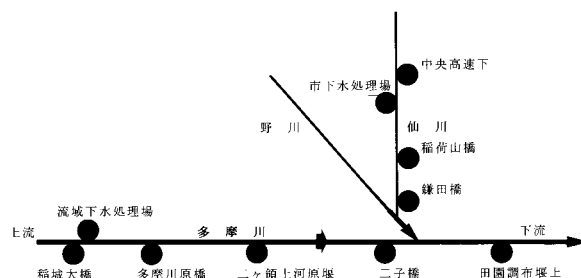


図1 調査地点

### (2) 調査期日

2000年5月、8月、11月と2001年2月の各月1回、採水を実施した。

### (3) 分析項目と分析方法

天然・合成エストロゲンの各成分とエストロジェ

ン作用強度については既報<sup>2)</sup>に示した固相抽出法(カートリッジ: Sep-Pac  $C_{18}$ を使用)により試料の濃縮を行い、次の方法で分析した。

ア ELISA法

- ・17 $\beta$ -エストラジオール: TAKEDA 17 $\beta$ -Estradiol ELISAキットを使用
- ・エストロン: ①TAKEDA Estrogen ELISAキット、②TAKEDA17 $\beta$ -Estradiol ELISAキットの2キットを使用し、エストロンの値を①の分析値から②の分析値を引いて求める。
- ・エチニルエストラジオール: r-biopham RIDASCREEN・Ethinylestradiol キットを使用

イ LC-MS/MS法

液体クロマト質量分析計により、17 $\beta$ -エストラジオール、エストロン、エストリオール、エチニルエストラジオールの分析を行った。

ウ エストロジェン総合作用強度

既報<sup>2)</sup>で述べた3種類の方法(バインディングアッセイ法、大阪大学の酵母法、Brunel大学の酵母法)のうち測定感度が最も高いBrunel大学の酵母法を採用した。

分析結果は17 $\beta$ -エストラジオール換算値で表示した。

エ ヒト乳がん細胞法によるエストロジェン作用強度

ヒト乳がん細胞(MVLN:MCF-7)を用いた。ヒト乳がん細胞を前培養し、細胞をプレートの各wellに分注する。試験試料の添加後3日間培養し、細胞毒性と発光強度を測定し、17 $\beta$ -エストラジオールの検量線から17 $\beta$ -エストラジオール換算値を求めた。

オ 一般項目

以上の他に、BOD、COD、全窒素、アンモニア性窒素、硝酸性窒素、全りんなどの一般項目を分析した。分析方法はJIS-K0102の工業排水試験方法にしたがい、窒素、りんの各項目はオートアナライザーを使用した。

3 結果と考察

(1) ELISA法の結果

ア 多摩川

各調査月の天然エストロジェンの主成分である17 $\beta$ -エストラジオール(以下、エストラジオールと記す)とエストロンの調査結果を表1に示す。また、エストラジオール、エストロンの河川縦断変化を図2から図5に示す。下水処理水合流直前の河川水(稲城大橋)

表1 河川縦断調査の結果(1) (2000年度)

		ELISA法の測定結果(ng/L)									
		5月		8月		11月		2月		平均	
		17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン
多摩川	稲城大橋	2.6	5.7	1.9	21.0	3.1	14.0	5.1	20.0	3.2	15.2
	処理場放流口	27.0	58.8	9.4	52.9	8.5	54.0	22.0	98.0	16.7	65.9
	多摩川原橋	3.1	7.2	1.8	8.3	2.7	23.0	7.6	32.0	3.8	17.6
	二ヶ領堰	2.6	8.3	1.8	7.2	4.2	20.0	5.7	18.0	3.6	13.4
	二子橋	1.3	2.9	1.2	1.3	2.9	15.0	4.3	15.0	2.4	8.6
	田園調布堰	1.1	3.6	1.2	1.6	3.0	13.0	4.2	15.0	2.4	8.3
仙川	中央高速下	0.4	1.4	0.5	1.5	0.6	2.3	0.4	0.7	0.5	1.5
	処理場放流口	3.9	27.5	8.8	25.2	24.0	47.0	12.0	44.0	12.2	35.9
	稲荷山橋	1.1	1.0	2.4	9.6	9.6	57.0	4.8	16.0	4.5	20.9
	鎌田橋	2.0	6.6	1.7	0.0	6.9	18.0	4.0	16.0	3.7	10.2

		LC-MS/MS法の測定結果(ng/L)									
		5月		8月		11月		2月		平均	
		17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン	17 $\beta$ -エストラジオール	エストロン
多摩川	稲城大橋	1.0	3.1	0.3	2.3	0.5	6.6	1.8	19.0	0.9	7.8
	処理場放流口	6.7	47.3	1.2	20.2	1.1	19.8	1.4	38.0	2.6	31.3
	多摩川原橋	0.9	4.2	0.4	4.3	0.6	7.8	1.5	17.3	0.9	8.4
	二ヶ領堰	0.8	4.5	0.2	4.2	0.6	17.4	1.4	14.5	0.8	10.2
	二子橋	0.4	1.9	0.1	0.8	0.4	5.3	1.1	8.6	0.5	4.2
	田園調布堰	0.0	1.5	0.0	0.7	0.3	4.8	1.1	8.3	0.4	3.8
仙川	中央高速下	0.1	0.8	0.1	0.8	0.1	1.0	0.0	0.3	0.1	0.7
	処理場放流口	3.6	15.3	0.9	19.6	2.6	31.6	5.6	21.6	3.2	22.0
	稲荷山橋	0.4	0.2	0.2	4.9	1.3	13.6	1.0	6.3	0.7	6.3
	鎌田橋	0.7	1.6	0.0	0.3	0.6	8.8	0.8	11.2	0.5	5.5

のエストラジオールは、各月とも低い値である。それに比べて下水処理水のエストラジオールは高く、年平均値では稲城大橋の5倍以上の値である。エストロンも同様な傾向にある。この天然エストロジェンが高い下水処理水が合流した後の河川水は、合流前に比べ天然エストロジェンが高くなると考えられるが、実際は図表のとおり合流前の濃度と大差なく、下流にいくにつれて減少していく。河川における天然エストロジェンの変化や要因については下記(5)、(6)の項で考察する。

エストラジオールとエストロンの濃度を比べると各地点ともエストロンのほうが高く、年平均値ではエストラジオールの約3～5倍の値を示し、エストロンの割合が著しく大きい。

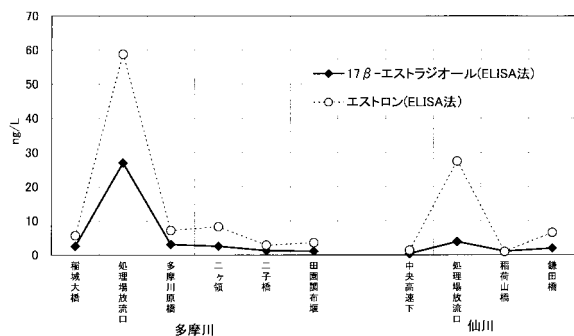


図2 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕

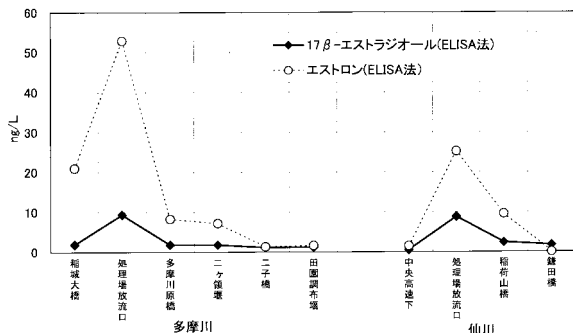


図3 多摩川・仙川縦断調査結果〔8月〕

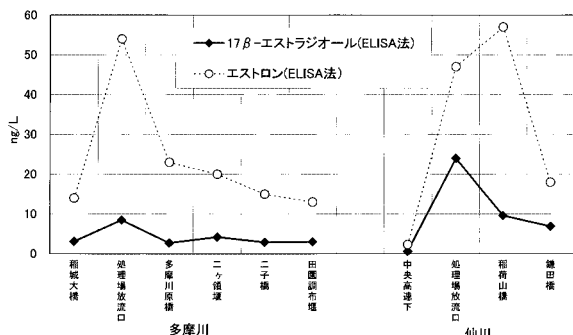


図4 多摩川・仙川縦断調査結果〔11月〕

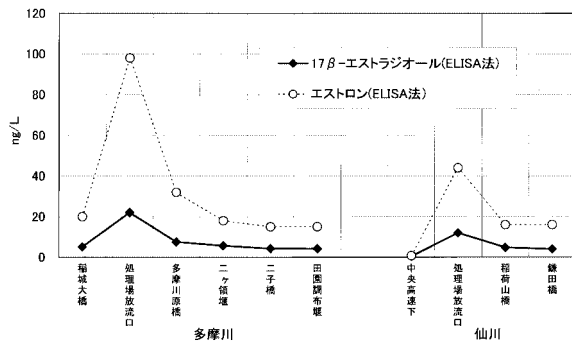


図5 多摩川・仙川縦断調査結果〔2月〕

イ 仙川

多摩川と同様に、各調査月のエストラジオールとエストロンの調査結果を前出の表1に示す。また、エストラジオール、エストロンの河川縦断変化を前出の図2から図5に示す。下水処理水合流前の河川水（中央高速下）のエストラジオール、エストロンは各月とも低い値である。一方、下水処理水のエストラジオールとエストロンは高く、両方とも年平均値では下水処理水合流前の24倍の値である。仙川の場合は下水処理水合流後は合流前に比べて濃度上昇がみられたが、その上昇幅は小さい。エストラジオールとエストロンを比べると各地点とも多摩川と同様にエストロンの方が高く、年平均値ではエストラジオールの約3～5倍の値である。なお、次報<sup>3)</sup>で述べる市下水処理場の24時間調査結果でもエストラジオールに比べエストロンの値が高く、エストラジオールに対する比は仙川と同様に3～5倍である。

(2) LC-MS/MS法との比較

環境中のエストラジオールの分析には、分析操作が比較的簡便で感度も高いことから、ELISA法が広く用いられている。ただし、ELISA法は類似物質の交差反応の影響により、特に低濃度域においては過大評価されることが指摘されており、標準法となる機器分析法が求められている<sup>4)</sup>。この機器分析法としては、LC-MS/MSを用いた分析が国などの研究機関で行われている。

ELISA法と同時に行ったLC-MS/MS法のエストロジェンの分析結果を表1の下段に示す。ELISA法による分析に比べエストラジオール、エストロンは低い値を示した。各調査地点の年平均値のエストラジオールは、ELISA法の14～28%でかなり低い値を示し、エストロンは30～76%の値であった。また、LC-MS/MS

法のエストロンは、エストラジオールの約7~13倍でELISA法の結果よりもエストロンの割合が著しく高い。

エストラジオール、エストロン以外のエストロゲンであるエストリオールは、表2に示すようにLC-MS/

MS法では不検出であった。また、2月のみの分析であるが、合成女性ホルモンであるエチニルエストラジオール（避妊薬ピルの主成分）は不検出であった。一方、ELISA法によるエチニルエストラジオールは低濃度であるが、検出され、多摩川、仙川とも下水処理水が河川水に比べ高い値である。

以上のように、LC-MS/MS法とELISA法は測定結果に差がみられたが、その原因についてはそれぞれの分析手法を含めて今後の検討が必要である。

表2 河川縦断調査の結果(2) (2000年度)

		(ng/l)				
		5月	8月	11月	2月	
		LC-MS/MS法 エストリ オール	LC-MS/MS法 エストリ オール	LC-MS/MS法 エストリ オール	LC-MS/MS法 エストリ オール	ELISA法による エチニルエスト ラジオール
多摩川	稲城大橋	ND	ND	ND	ND	0.5
	処理場放流口	ND	ND	ND	ND	1.8
	多摩川原橋	ND	ND	ND	ND	0.5
	二ヶ領堰	ND	ND	ND	ND	0.5
	二子橋	ND	ND	ND	ND	0.2
	田園調布堰	ND	ND	ND	ND	0.3
仙川	中央高速下	ND	ND	ND	ND	0.0
	処理場放流口	ND	ND	ND	ND	0.7
	稲荷山橋	ND	ND	ND	ND	0.4
	鎌田橋	ND	ND	ND	ND	0.2

(3) エトロジェン作用強度の結果

酵母法によるエストロジェン総合作用強度の結果と、ELISA法、LC-MS/MS法による天然エストロジェン

表3 河川縦断調査の結果(3) (2000年度)

		5月		8月		11月		2月		平均						
		Brunei酵母法によるエストロジェン総合作用強度		Brunei酵母法によるエストロジェン総合作用強度		Brunei酵母法によるエストロジェン総合作用強度		Brunei酵母法によるエストロジェン総合作用強度		Brunei酵母法によるエストロジェン総合作用強度						
		ELISA法	LC-MS/MS法	ELISA法	LC-MS/MS法	ELISA法	LC-MS/MS法	ELISA法	LC-MS/MS法	ELISA法	LC-MS/MS法					
多摩川	稲城大橋	2.7	4.1	1.8	2.1	7.6	0.9	3.9	6.9	2.3	8.7	10.5	6.9	4.4	7.3	3.0
	処理場放流口	31.2	42.9	19.5	12.5	23.7	6.7	10.6	23.1	6.4	48.7	48.5	11.7	25.8	34.5	11.1
	多摩川原橋	3.2	5.0	2.0	0.6	4.1	1.6	5.6	8.9	2.7	16.3	16.2	6.2	6.4	8.6	3.1
	二ヶ領堰	5.0	4.8	2.0	2.9	3.7	1.3	5.4	9.6	5.3	14.7	10.6	5.3	7.0	7.2	3.5
	二子橋	1.4	2.1	0.9	0.1	1.5	0.3	3.5	7.0	1.8	8.5	8.4	3.4	3.4	4.7	1.6
	田園調布堰	0.3	2.1	0.4	0	1.6	0.2	3.5	6.5	1.6	7.5	8.3	3.3	2.8	4.6	1.4
仙川	中央高速下	0.3	0.8	0.3	0	0.9	0.3	0.5	1.2	0.4	0.0	0.6	0.1	0.2	0.9	0.3
	処理場放流口	11.1	11.3	7.7	9.2	15.6	6.2	26.1	36.7	11.1	19.0	23.9	11.4	16.4	21.9	9.1
	稲荷山橋	1.2	1.4	0.5	2.8	5.0	1.5	10.2	25.0	5.0	9.4	9.1	2.7	5.9	10.1	2.4
	鎌田橋	3.3	3.8	1.1	0	1.7	0.1	5.5	11.8	3.0	5.6	8.3	3.8	3.6	6.4	2.0

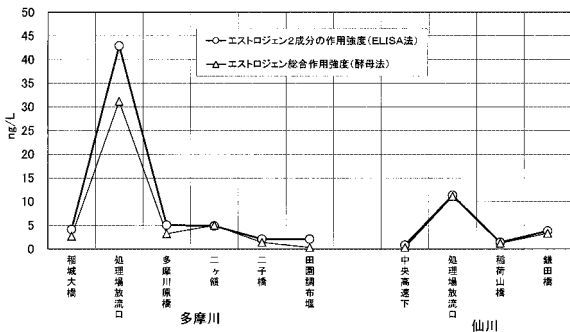


図6 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕

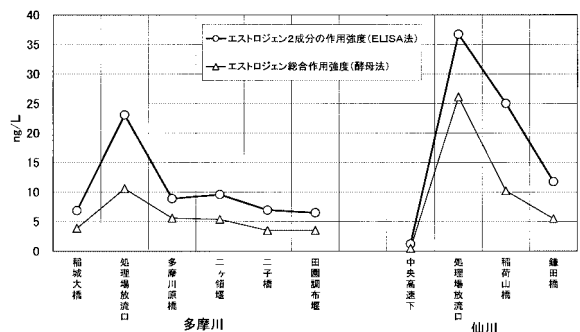


図8 多摩川・仙川縦断調査結果〔11月〕

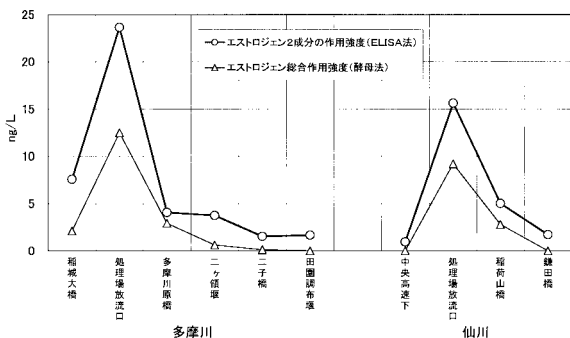


図7 多摩川・仙川縦断調査結果〔8月〕

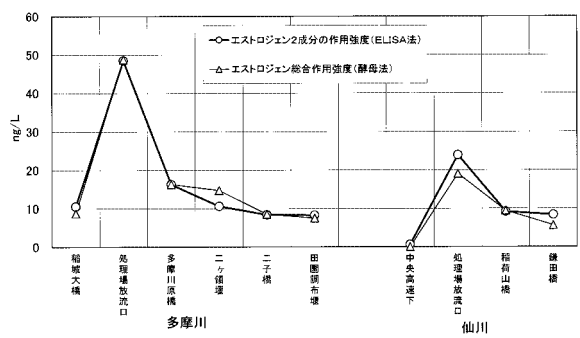


図9 多摩川・仙川縦断調査結果〔2月〕

2成分から計算したエストロゲン作用強度を表3に、河川縦断変化を図6～9に示す。なお、天然エストロゲン2成分からのエストロゲン作用強度(以下、作用強度と記す)の計算は、既報<sup>2)</sup>の比活性値を使用した。

多摩川の下水処理水の作用強度は、酵母法とELISA法、LC-MS/MS法の差はあるものの、下水処理水合流直前の河川水に比べて年平均値で約4～5倍の値である。下水処理水合流後の河川水の作用強度は合流直前と同レベルであって、その後、下流にいくほど低くなる。仙川も多摩川とほぼ同様な変化が見られるが、下水処理水の作用強度は、合流直前の24～82倍で著しく高く、また、最下流点(鎌田橋)の作用強度は、下水処理水合流直前の作用強度までは低下していない。

表4にBOD等の水質一般項目の調査結果を示す。下水処理水のBOD、CODは、多摩川では合流直前の2倍の値であり、仙川ではBOD1.8倍、COD3.6倍の値であるに対し、作用強度は上記のように高く、下水処理水の倍率がかかなり大きい。

酵母法による総合作用強度の結果とELISA法からの計算結果による作用強度を比較すると、酵母法のほうがELISA法に比べやや低いか、2月期の調査結果(図9)のようにほぼ同じ値である。酵母法は、天然エストロゲンやエストロゲン活性をもつ人工化学物質を合わせた総合的なエストロゲン作用強度であり、仮に人工化学物質の影響が大きければ、ELISA法との乖離が大きくなるはずである。しかし、酵母法の作用強度がELISA法の作用強度より高くなることはなかった。すなわち、上記の方法によれば、多摩川、仙川においては人工化学物質の影響は小さいものと推測される。

建設省(現国土交通省)の河川水質調査結果<sup>5)6)7)</sup>の値を使用し、ノニルフェノール等の人工化学物質の作用強度を既報<sup>2)</sup>の比活性値により計算したものを表5に示す。同表のとおり人工化学物質の作用強度は、ELISA法の作用強度に比べて非常に小さく、わずかなものである。ただ、エストロゲン活性をもつ人工化学物質が同表に示したものの以外に存在する可能性はある。

表4 多摩川・仙川縦断調査の結果(一般項目)

調査年月日	調査地点	水温 ℃	pH	電気伝導度 μS/cm	BOD mg/L	COD mg/L	全窒素 mg/L	NH4-N mg/L	NOx-N mg/L	全りん mg/L	流量推定値 立方メートル/秒	
2000/5/30	多摩川	稲城大橋	25.2	7.91	333	1.6	5.8	6.04	0.12	5.49	0.52	
		処理場放流口	24.6	6.67	449	3.2	10.1	9.87	1.30	7.47	1.54	2.3
		多摩川原橋	25.7	7.45	363	1.3	7.1	6.85	0.03	6.34	0.75	8.0
		二ヶ領	24.3	7.27	348	1.4	6.6	6.97	0.01	6.49	0.67	8.2
		二子橋	26.5	8.80	334	1.6	5.9	5.75	0.03	5.43	0.46	8.7
		田園調布堰	26.3	8.83	332	1.7	6.3	5.47	0.03	5.11	0.51	9.8
2000/5/31	仙川	中央高速下	20.0	6.74	255	1.3	3.2	8.50	0.02	8.22	0.04	
		処理場放流口	24.4	7.32	644	2.0	10.3	20.07	17.40	0.77	0.87	
		稻荷山橋	22.5	7.75	493	3.5	9.8	14.82	4.71	8.21	0.57	
		鎌田橋	22.4	8.26	438	4.1	8.1	13.84	0.63	13.63	0.52	
2000/8/1	多摩川	稲城大橋	27.6	7.92	301	1.1	4.0	5.09	0.15	4.74	0.35	
		処理場放流口	26.9	6.87	453	1.7	8.3	9.50	0.21	8.48	1.21	2.3
		多摩川原橋	29.6	8.11	337	1.0	4.9	5.94	0.07	5.54	0.54	7.5
		二ヶ領堰	27.7	7.63	313	1.2	4.3	5.44	0.07	5.13	0.45	8.0
		二子橋	29.9	8.89	307	1.7	4.4	4.96	0.05	4.57	0.39	9.2
		田園調布堰	31.4	8.87	312	3.6	5.9	4.91	0.08	4.38	0.35	14.7
2000/8/2	仙川	中央高速下	21.7	6.73	251	1.0	2.6	8.50	0.06	8.20	0.03	
		処理場放流口	27.5	7.49	498	0.8	7.2	15.64	13.57	0.89	0.29	
		稻荷山橋	27	7.76	353	2.6	7.5	10.67	3.29	6.63	0.17	
		鎌田橋	27.6	8.72	341	4.6	7.9	10.03	1.67	7.57	0.12	
2000/11/7	多摩川	稲城大橋	16.6	7.27	231	1.0	2.7	4.43	0.15	4.04	0.25	
		処理場放流口	21.5	6.62	422	1.5	7.4	9.83	0.10	9.21	1.39	2.3
		多摩川原橋	17.5	7.32	255	1.1	3.7	5.34	0.10	4.82	0.41	15.2
		二ヶ領堰	17.3	7.29	246	1.1	3.2	4.87	0.14	4.43	0.33	15.8
		二子橋	17.6	7.45	238	0.9	2.7	4.75	0.10	4.35	0.29	17.2
		田園調布堰	17.6	7.59	240	1.0	2.8	4.86	0.12	4.49	0.27	29.2
2000/11/6	仙川	中央高速下	16.3	6.32	291	0.9	2.0	8.69	0.05	8.28	0.05	
		処理場放流口	21.6	7.09	581	1.7	9.1	16.56	13.86	1.65	0.84	
		稻荷山橋	17.4	7.04	420	2.1	6.7	12.42	4.55	4.71	0.48	
		鎌田橋	16.4	7.29	396	1.9	5.6	11.58	3.51	7.60	0.35	
2001/2/13	多摩川	稲城大橋	8.4	6.94	327	1.6	5.6	7.69	0.44	6.96	0.51	
		処理場放流口	16.9	6.38	466	3.8	14.4	12.60	0.59	10.60	1.79	2.3
		多摩川原橋	10.0	6.81	326	2.1	6.7	8.61	0.36	7.74	0.71	8.2
		二ヶ領堰	9.0	6.86	346	1.6	5.7	7.85	0.32	7.07	0.60	8.7
		二子橋	9.7	7.30	315	1.3	5.2	7.15	0.20	6.74	0.54	9.4
		田園調布堰	8.4	7.12	345	1.4	4.5	6.93	0.22	6.73	0.47	14.7
2001/2/14	仙川	中央高速下	11.8	6.42	252	0.7	2.6	8.83	0.07	8.94	0.02	
		処理場放流口	15.7	7.15	672	2.5	11.6	22.62	18.20	2.06	0.89	
		稻荷山橋	9.9	7.20	457	5.2	9.6	17.28	9.91	6.09	0.53	
		鎌田橋	8.6	7.57	447	2.1	7.9	14.98	8.06	7.18	0.41	

表5 建設省（現国土交通省）の内分泌かく乱化学物質の調査結果等（多摩川・多摩川原橋）

	ng/l						エストロジオール換算濃度
	Aug-98	Dec-98	Aug-99	Nov-99	Oct-00	平均	
4-tert-オクチルフェノール	ND	40	20	ND	10	14	0.0001
ノニルフェノール	100	170	200	ND	0	94	0.0170
ビスフェノールA	10	50	30	30	30	30	0.0018
フタル酸ジ-n-エチルヘキシル	ND	ND	ND	ND		ND	
フタル酸ジ-n-ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
フタル酸ブチルベンジル	ND	ND	ND	ND		ND	
アジピン酸ジ-n-エチルヘキシル	ND	ND	ND	ND		ND	
17β-エストラジオール	23	5.5	3.4	2	5.2	7.8	7.8

(4) ヒト乳がん細胞法による作用強度

ヒト乳がん細胞法による作用強度の測定結果を表6に示す。ELISA法、LC-MS/MS法、酵母法による作用強度に比べ、縦断変化の傾向が異なる。多摩川の8月では、下水処理水合流前の河川水の方が下水処理水より高い値であり、一方、5月、2月では、下水処理水合流後の地点のなかに下水処理水より高い値のものが見られた。また、11月では、下水処理水合流後は作用強度が低いものの、そこからひとつ下流の地点では高い値であった。仙川の5月でも、下水処理水合流後の作用強度が下水処理水より高いなど、作用強度の縦断変化に一定の傾向が見られなかった。ヒト乳がん細胞法による作用強度については、その意味を今後検討する必要がある。

表6 乳がん細胞法の結果（2000年度）

エストロジェン作用強度(ng/L)		5月	8月	11月	2月	平均
多摩川	稲城大橋	0.4	1.5	1.4	1.1	1.1
	処理場放流口	1.2	0.4	3.4	1.2	1.6
	多摩川原橋	1.6	0.2	0.3	0.9	0.8
	二ヶ領堰	0.5	0.1	2.6	1.5	1.2
	二子橋	0.2	0.1	0.7	1.0	0.5
	田園調布堰	0.3	0.1	1.1	1.3	0.7
	中央高速下	0.9	0.1	0.2	0.1	0.3
仙川	処理場放流口	2.2	1.1	5.5	1.9	2.7
	稲荷山橋	3.9	0.3	2.6	1.0	2.0
	鎌田橋	1.4	0.3	2.2	1.3	1.3

(5) 河川水による希釈効果の検討

上記3の(1)で述べたように、エストロジェンが高い下水処理水が合流した後の河川では、合流前に比べエストロジェンが高くなると考えられるが、実際は合流前の濃度と大きな違いはなかった。これが、河川水による希釈効果によるものか、あるいは、河川内での分解、吸着、沈降による減少なのかを検討する必要がある。河川水による希釈率を次の方法で求めた。

- 多摩川：調査当日の田園調布堰の流量は、東京都水道局の測定データを使用した。それより上流の各地

点は、水質測定計画による各月流量測定値を参考に、この田園調布堰流量データから推定した。流域下水処理場の放流量は、下水道事業年報の年平均値を用いた。これらの流量比から希釈率を計算した。

- 仙川：仙川は日流量データが無いので、調査日に測定した電気伝導度を用い、下水処理水合流後の自然流入水は処理水に比べて十分に小さいと仮定して希釈率を推定した。

以上の下水処理水合流後の希釈率から求めたエストロジェン2成分の作用強度の計算値と実測値を図10～13に示す。また、一般項目(BOD、COD等)については5月を例にとって計算値と実測値を図14～18に示す。

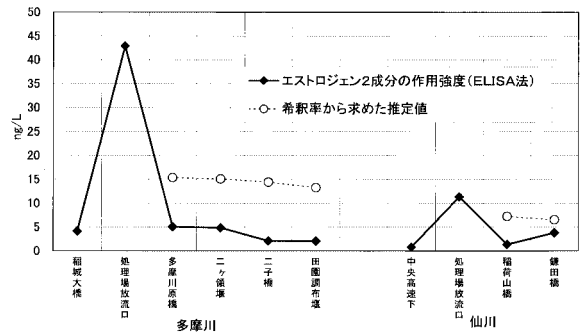


図10 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕

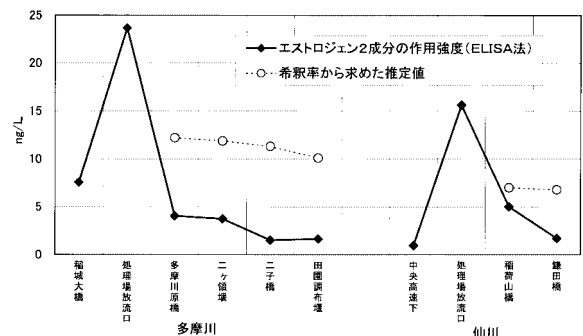


図11 多摩川・仙川縦断調査結果〔8月〕

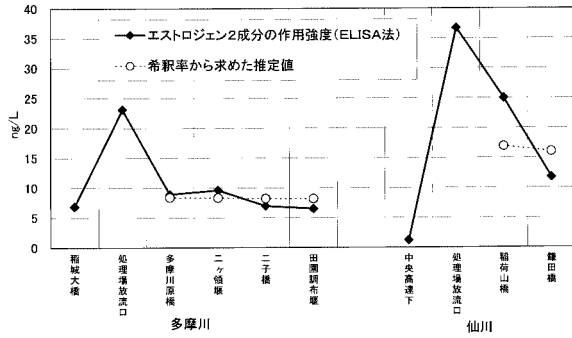


図12 多摩川・仙川縦断調査結果〔11月〕

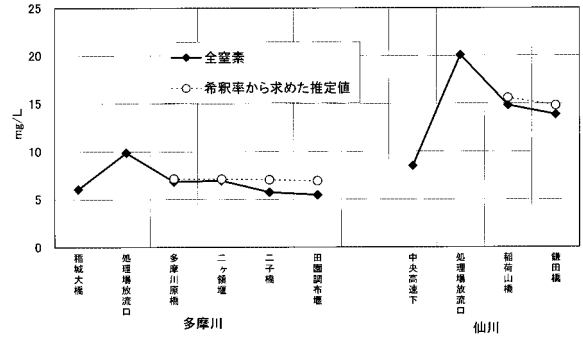


図16 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕一般項目(3)

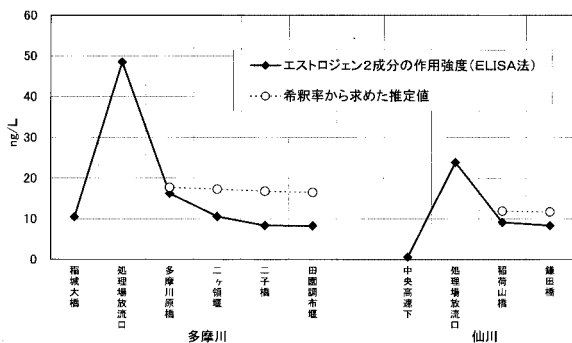


図13 多摩川・仙川縦断調査結果〔2月〕

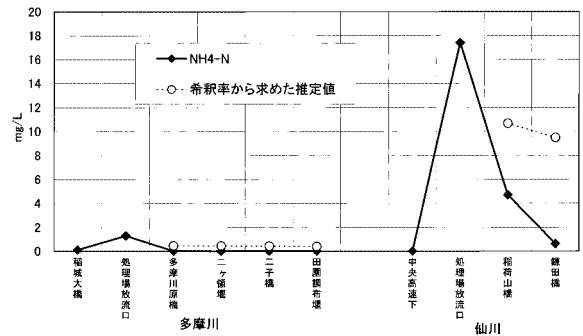


図17 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕一般項目(4)

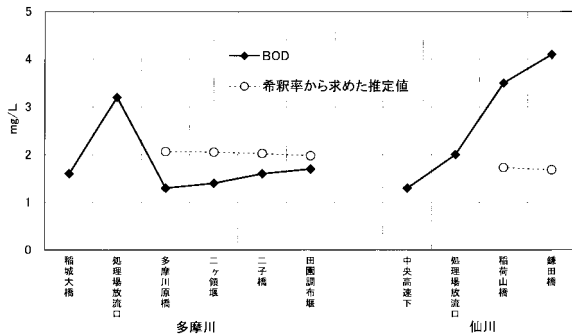


図14 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕一般項目(1)

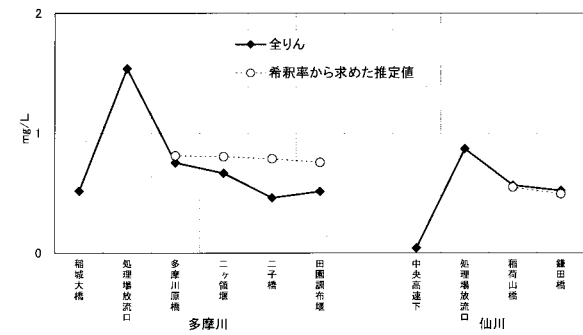


図18 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕一般項目(5)

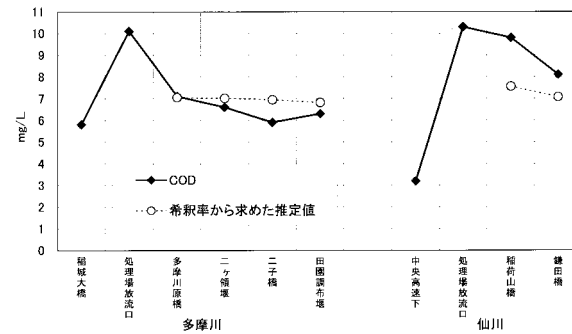


図15 多摩川・仙川縦断調査結果〔5月〕一般項目(2)

ア 多摩川

多摩川の5月、8月では、下水処理水合流後のエストロゲン作用強度の実測値は計算値に比べ急速に減少している。一方、2月の実測値は5月、8月のように計算値との差が大きくなり、11月は計算値とほぼ同じで、採水月によって異なる傾向がみられた。これは、水温の影響が示唆される。水温と低減率の関係については、下記(6)で考察する。

一方、一般項目の実測値と計算値の差は小さい。COD、全窒素では計算値と一致している。このように下水処理水合流後の一般項目は、計算値とほぼ一致するのに

対し、合流後のエストロゲン作用強度は計算値よりかなり小さく、河川水による希釈効果よりかなり早い速度で減少することが多い。

イ 仙川

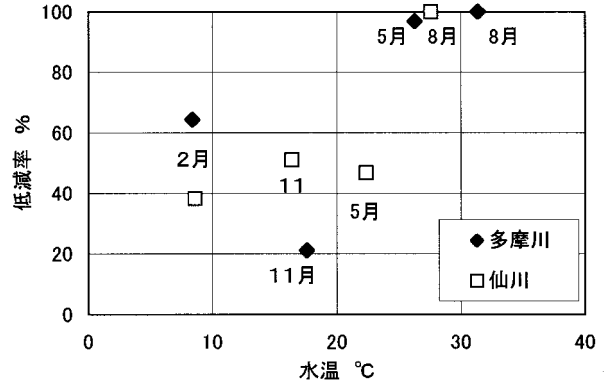
多摩川ほど顕著ではないが、仙川のエストロゲン作用強度の実測値も計算値より低い。ただ、11月の稲荷山橋は実測値の方が高い。このことについては、次報<sup>3)</sup>で示すように市下水処理場の処理水はエストロンの濃度変化が大きいので、稲荷山橋に到達した処理水はエストロン濃度が高い時点のものであり、放流口で採水した処理水は低い時点のものであった可能性が考えられる。一般項目について、BOD以外は実測値と計算値はほぼ同じである。BODの実測値は計算値を大きく上回るが、処理水のBOD時間変動は小さいことから、これは処理水の影響ではなく、河床での付着藻類増殖によるBOD内部生産があるからだと推定される。

(6) 水温と低減率との比較

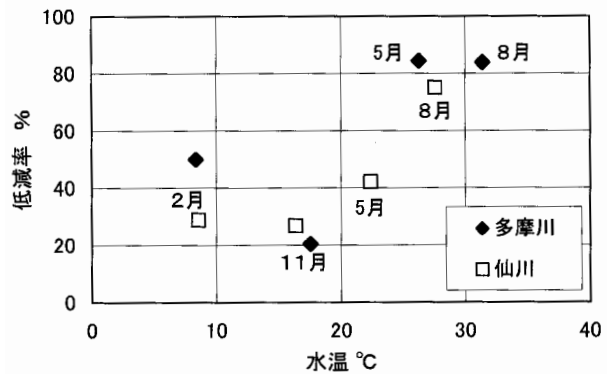
ELISA法、LC-MS/MS法、酵母法のエストロゲン作用強度の低減率と水温の関係を図19に示す。多摩川では、水温が20℃より高い5月、8月の低減率は80%~100%である。一方、20℃より低い11月、2月の低減率は20~60%程度であり、水温の高い月に比べて低減率は低くなる。ただ、2月の方が11月より水温が低いにもかかわらず、11月より低減率が高く、水温とエストロゲン分解率との関係が逆転している。次報<sup>3)</sup>の下水処理場の24時間調査でも、2月の分解係数の方が11月より大きくなっている。このような現象は、次報で考察するように耐低温性細菌の増殖が関与しているものと推測される。

仙川でもエストロゲン作用強度の低減率は水温の変化と対応し、水温の高い8月の低減率は80%~100%で高い。5月は40%~80%程度で多摩川に比べるとやや低減率が低い。11月、2月は30%~50%である。中小河川の仙川は、二面コンクリート張りの護岸整備が行われ、河床に礫石は少なく河川構造は多摩川に比べ単調である。また、調査区間の距離および河川勾配が、多摩川では約18km、2/1000~1/1000であるのに対し、仙川は約8km、4/1000であることから、調査区間の流達時間は多摩川に比べ短く、流下にもなう分解係数も多摩川と異なるものと推測される。

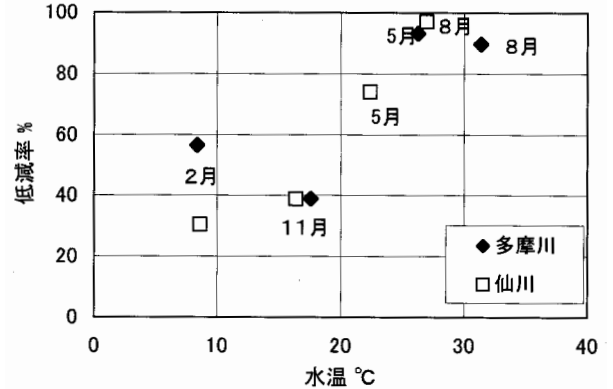
以上のとおり、エストロゲン作用強度の減少に水温が大きく影響していることから見て、その減少は微生物等による分解であると推測される。



(1)エストロゲン総合作用強度 (酵母法)



(2)エストロゲン2成分 (ELISA法) の作用強度



(3)エストロゲン2成分 (LC-MS/MS法) の作用強度

図19 河川流下に伴うエストロゲン様物質の低減

4 おわりに

多摩川と仙川について天然エストロゲンとエストロゲン様物質の縦断調査を行った。その結果、下記のことを明らかになった。

- (1) 天然エストロゲンおよびエストロゲン作用強度をもつ物質の主な排出源は下水処理場である。
- (2) 下水処理水および河川水におけるエストロゲン作用強度のほとんどは天然エストロゲンが占めており、人工化学物質の影響は小さいと推測される。



(3) 天然エストロジェンのうち、下水処理水、河川水ともエストロンがエストラジオールの3～5倍の値を示し、エストロンの割合が高い。

(4) 下水処理場から排出された天然エストロジェンおよびエストロジェン作用強度は河川での流下とともに、BOD等の一般項目と比べてかなり早い速度で減少する。

(5) この減少速度は水温の影響が大きいことから見て、天然エストロジェンの減少は微生物等による分解であると推定される。

河川水等のエストロジェンの挙動については引き続き研究を進めており、それらの結果については今後まとめていく予定である。

本研究におけるエストロジェン2成分の分析とヒト乳がん細胞法の分析は、㈱ヤクルト所本社中央研究所附属分析センターへの委託により行った。また、LC-MS/MS法による分析は武田薬品工業㈱生活環境カンパニーの御協力をいただいた。関係各位に深く感謝の意を表す。

#### 引用文献

- 1) 和波一夫ら：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究(その4)，東京都環境科学研究所年報，53～63，(2001)。
- 2) 嶋津暉之ら：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究(その3)，東京都環境科学研究所年報，165～175，(2000)。
- 3) 嶋津暉之ら：多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究(その7)，東京都環境科学研究所年報，82～90，(2001)。
- 4) 白石寛明ら：環境中エストラジオール関連物質のLC/MS/MS分析におけるHPLC条件の最適化，日本環境化学会第10回環境化学討論会講演要旨集，320～321，(2001)。
- 5) 建設省：平成10年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果，(1999)。
- 6) 建設省：平成11年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果，(2000)。
- 7) 国土交通省：平成12年度水環境における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査結果，(2001)。