

多摩川等の環境ホルモン問題に関する研究（その10） －内分泌かく乱化学物質の多摩川縦断変化－

和波 一夫 嶋津 暉之 田村 基*

(*埼玉工業大学)

要 旨

多摩川についてエストロゲン等の縦断調査を行い、次のことが明らかになった。

- (1) 上流に下水処理場がない羽村堰、拝島橋の2地点のエストラジオールとエストロンはゼロかまたは微量であるに対し、下水処理場からの放流水が混入する地点より下流の多摩川河川水では両者を合わせたエストロゲンは5~20ng/Lであった。一方、下水処理場放流水のエストロゲンは50~100ng/Lであった。
- (2) 河川水、下水処理場放流水のいずれも、エストロンがエストラジオールの6倍程度もあって、天然エストロゲンの中でエストロンの割合が圧倒的に大きい。
- (3) エストロゲン作用強度についてみると、下水処理場放流水が概ね20~40ng/Lであるのに対して、多摩川河川水のそれは数~10ng/L以下であり、下水処理放流水に比べれば、1/5~1/10以下で十分に低い値であった。
- (4) 下水処理場からのエストロゲンの累積流入負荷量と多摩川のエストロゲン流下負荷量を比較すると、下水処理場からの流入負荷量に比べて、多摩川を流下するエストロゲン負荷量はかなり低い値になった。拝島橋から田園調布堰の間の減少率はELISA法で60~80%、酵母法で80~90%の減少率であった。
- (5) BOD、COD等の一般項目と比較すると、エストロゲンの減少率は非常に大きく、下水処理場から放流されたエストロゲンは、河川中で比較的早く減少した。
- (6) エストロゲンの減少は水温との関係があって、水温が上昇すると、減少率が高まる傾向がみられた。

キーワード：内分泌かく乱化学物質、エストロゲン、 17β -エストラジオール、
エストロン、ELISA法、遺伝子組み換え酵母法、
下水処理場

1 はじめに

前報¹⁾のとおり、多摩川水系の雄コイの10%に精巢異常が認められ、一部の雄コイの血中から高濃度ビテロジェニンが検出された。このビテロジェニン濃度と河川中のエストロゲン作用強度には正の相関関係があり、河川中のエストロゲンのほとんどは下水処理場から排出されているものと推定された。また、多摩川中流域で行ったエストロゲン等の調査（多摩川中流域で最も放流量の大きい北多摩一号処理場の直上流から下流の田園調布堰までの区間で実施）では、下水処理場から排出された天然エストロゲンは河川

での流下とともに早い速度で減少することが明らかになった²⁾。多摩川水系には北多摩一号処理場の他にも9つ下水処理場があり、各処理場区間の河川水中のエストロゲン濃度変化やエストロゲン負荷量が河川中でどの程度低減しているかを明らかにする必要がある。本報告はその観点から、多摩川の上流域から下流域までの区間においてエストロゲン等の河川縦断調査を行って、エストロゲン等の負荷量の実態を把握し、河川内でのエストロゲン等の低減について考察したものである。

2 調査方法

(1) 調査地点

図1に調査地点を示す。多摩川上流域から下流域の区間に設定した11地点とその区間に放流している下水処理場（放流量上位4施設）の合計15箇所を調査を実施した。



図1 多摩川縦断調査の地点

(2) 調査期日

2001年5月、8月、11月と2002年1月の各月1回、採水を実施した。

(3) 分析項目と分析方法

天然エストロジェンの各成分とエストロジェン作用強度については既報³⁾に示した固相抽出（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 β -エストラジオール: TAKEDA 17 β -Estradiol ELISA キットを使用した。
- ・エストロン: ①TAKEDA Estrogen ELISAキットと

②TAKEDA 17 β -Estradiol ELISAキットの両キットを使用し、①の分析値から②の分析値を引いてエストロンの値を求めた。なお、①の分析値にはエストリオールも含まれているが、エストリオールは微量であるので²⁾ ①と②の差はエストロンを示すと考えられる。

イ エストロジェン総合作用強度

既報³⁾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 β -エストラジオール換算値で表示した。

ウ 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、 CL^- などの一般項目を分析した。分析方法はJIS-K0102の工場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、 CL^- はイオンクロマトグラフを使用した。

3 結果と考察

(1) エストロジェンの河川縦断濃度変化

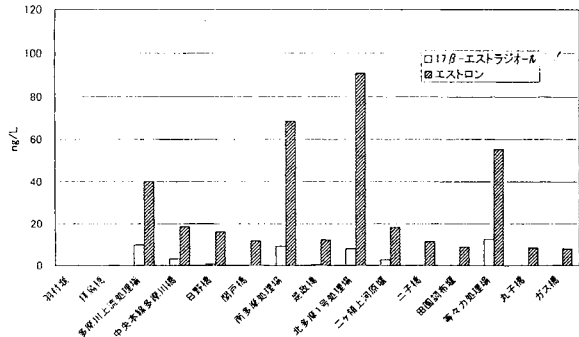
ア 17 β -エストラジオールとエストロン

天然エストロジェンの主成分である17 β -エストラジオール（以下、エストラジオールと記す）とエストロンについての多摩川縦断調査結果を表1と図2(1)~(4)に示す。

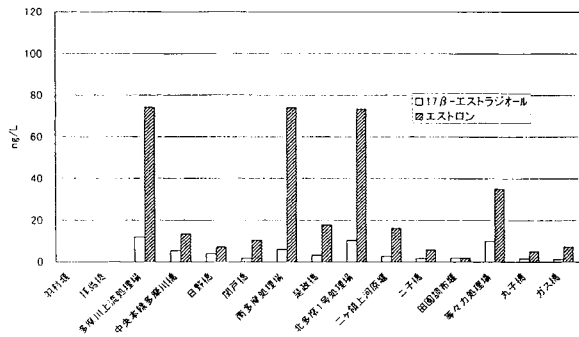
4回の調査の平均値では、河川水、下水処理水のいずれも、エストロンがエストラジオールの6倍程度もあって、天然エストロジェンの中でエストロンの割合

表1 17 β -エストラジオールとエストロンの調査結果（単位 ng/L）

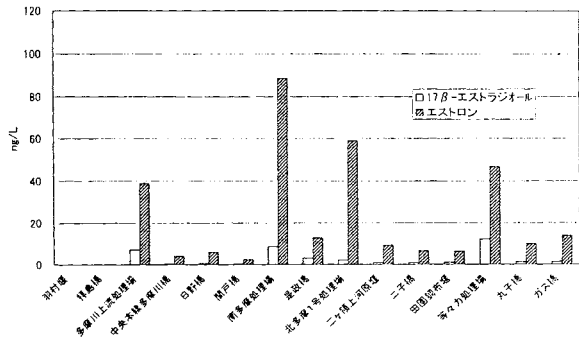
	5月		8月		11月		1月		平均		エストロン /エストラ ジオール
	17 β -エスト ラジオール	エストロン	17 β -エスト ラジオール	エストロン	17 β -エスト ラジオール	エストロン	17 β -エスト ラジオール	エストロン	17 β -エスト ラジオール	エストロン	
羽村堰	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	--
拝島橋	0.0	0.4	0.1	0.5	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.3	--
多摩川上流処理場	9.9	40.1	11.8	74.3	7.2	38.9	7.9	58.8	9.2	53.0	6倍
中央本線多摩川橋	3.4	18.6	5.2	13.4	0.4	4.2	3.2	19.7	3.0	14.0	5倍
日野橋	0.8	16.2	4.0	6.9	0.6	6.2	3.1	18.8	2.1	12.0	6倍
関戸橋	0.1	11.9	1.7	10.4	0.4	2.6	4.5	16.0	1.7	10.2	6倍
南多摩処理場	9.3	68.7	5.9	74.2	8.7	88.6	17.0	76.3	10.2	76.9	8倍
是政橋	0.6	12.4	3.3	17.7	3.2	12.9	7.3	29.1	3.6	18.0	5倍
北多摩1号処理場	8.2	90.8	10.2	73.4	2.2	59.0	17.7	107.1	9.6	82.6	9倍
二ヶ領上河原堰	2.8	18.2	2.8	16.1	1.0	9.3	6.2	25.0	3.2	17.1	5倍
二子橋	0.4	11.6	1.7	5.8	0.9	6.6	4.4	15.9	1.8	10.0	5倍
田園調布堰	0.1	9.0	2.0	2.0	1.1	6.4	4.1	15.2	1.8	8.2	5倍
等々力処理場	12.7	55.2	9.9	35.0	12.2	46.8	9.6	50.5	11.1	46.9	4倍
丸子橋	0.1	8.5	1.7	5.0	1.2	9.9	3.4	16.1	1.6	9.9	6倍
ガス橋	0.3	8.1	1.4	7.1	1.4	13.7	3.5	14.9	1.6	11.0	7倍
平均	3.2	24.7	4.1	22.8	2.7	20.3	6.1	30.9	4.0	24.7	6倍



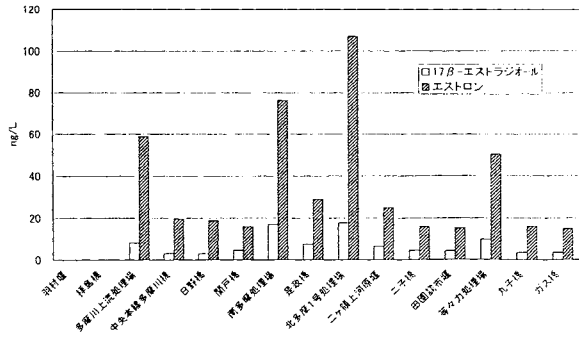
(1) 2001年5月



(2) 2001年8月



(3) 2001年11月



(4) 2002年1月

図2 多摩川縦断調査 エストロジェン

が圧倒的に大きい。なお、エストラジオールに対するエストロンの比は河川水が5~7倍、下水処理水が4~9倍であった。別報⁴⁾で示したように、下水処理

場の流入水においてもこの比は同様な値が得られており、エストロンとエストラジオールの比は人体からの排出時の構成比率によるものと考えられる。

上流に下水処理場がない羽村堰、拝島橋の2地点のエストラジオールとエストロンはゼロかまたは微量で、下水処理場からの放流水が混入する他の地点に比べてきわめて低い値である。下水処理場からの放流水は両者を合わせたエストロジェンが50~100ng/Lもあり、その放流水が流入し始めると、多摩川のエストロジェンは5~20ng/Lの値を示すようになる。多摩川流域では下水道の普及率がすでに90%に達し、生活系排水のほとんどは下水処理場から流入しているため、多摩川を流下するエストロジェンのほとんどは下水処理場から排出されているはずであり、今回の調査結果はこのことを裏付けている。

イ エストロジェン作用強度

ELISA法と酵母法で求めたエストロジェン作用強度の多摩川縦断変化を表2と図3(1)~(4)に示す。酵母法で求めたエストロンのエストロジェン作用強度はエストラジオールの0.27倍である³⁾ので、この比をエストロンの値に乗じて、ELISA法によるエストロジェン2成分作用強度を求めた。

同図をみると、ELISA法と酵母法の作用強度は同レベルの値を示している。酵母法で求めたエストロジェン作用強度はエストロンやエストラジオールの他に、ノニルフェノール、ビスフェノールAなどのエストロジェン様物質と経口避妊薬ピルの主成分エチニルエストラジオールの作用強度も含まれているが、前者はエストロジェンと比べて作用強度が非常に小さく、後者は微量であるため、総合作用強度のほとんどはエストロンとエストラジオールに由来するものと考えられる。したがって、ELISA法と酵母法の値はほぼ同じ値になるはずであるが、生物反応を利用した測定法の限界があって、両法の値には多少の差がある。

下水処理場放流水のエストロジェン作用強度が概ね20~40ng/Lであるのに対して、多摩川河川水のそれは数~10ng/Lであり、下水処理水に比べれば、1/5~1/10以下で十分に低い値であった。

下水処理場放流水が流入した後の河川水の値をみると、①多摩川上流処理場から関戸橋までの区間と②北多摩1号処理場から田園調布堰での区間において、エ

表2 エストロジェン作用強度の河川縦断調査結果 (単位 ng/L)

	5月		8月		11月		1月		平均	
	ELISA法	酵母法	ELISA法	酵母法	ELISA法	酵母法	ELISA法	酵母法	ELISA法	酵母法
羽村堰	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
拝島橋	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
多摩川上流処理場	20.7	8.1	31.8	23.7	17.7	19.9	23.7	21.3	23.5	18.2
中央本線多摩川橋	8.4	2.4	8.9	6.3	1.5	1.2	8.5	3.3	6.8	3.3
日野橋	5.1	1.5	5.9	4.3	2.3	1.8	8.2	3.6	5.4	2.8
関戸橋	3.3	0.3	4.5	3.0	1.1	0.6	8.8	6.3	4.5	2.6
南多摩処理場	27.8	31.2	25.9	32.7	32.6	36.7	37.6	30.2	31.0	32.7
是政橋	3.9	4.8	8.0	6.6	6.7	7.7	15.2	9.8	8.5	7.2
北多摩1号処理場	32.7	38.8	30.0	35.8	18.1	22.1	46.7	40.8	31.9	34.4
二ヶ領上河原堰	7.7	8.4	7.1	6.5	3.5	2.8	12.9	9.1	7.8	6.7
二子橋	3.5	3.3	3.3	3.1	2.7	2.5	8.7	3.2	4.5	3.0
田園調布堰	2.5	1.2	2.5	0.3	2.8	1.6	8.2	4.6	4.0	1.9
等々力処理場	27.6	42.6	19.3	24.3	24.8	39.0	23.3	26.9	23.7	33.2
丸子橋	2.4	1.3	3.0	1.6	3.9	0.8	7.8	2.8	4.3	1.6
ガス橋	2.5	1.3	3.3	0.9	5.1	5.3	7.5	3.8	4.6	2.8
平均	9.9	9.7	10.3	9.9	8.2	9.5	14.5	11.0	10.7	10.0

ストロジェン作用強度は下流地点ほど低い値を示すことが多かった。ただし、①の区間については途中から流入する処理場や浅川の影響があるので11月、1月は逆転現象が生じている。一方、②の区間は途中に処理場がないので4月の調査とも低下傾向がみられた。

4回の調査の中で、11月は河川水のエストロジェン濃度が他の調査日に比べて低い値を示したのは、後出の図4に示すように、河川流量の増加による希釈効果によるものである。11月調査日の前1週間は降雨が続き(府中観測所の累計雨量66mm)、流量が他の調査日の3倍程度に増加していた。

(2) エストロジェン等の流下負荷量および下水処理場からの流入累積負荷量

ア エストロジェン負荷量の計算方法

多摩川を流下する過程でエストロジェンがどの程度減少するかを知るため、次の手順で多摩川の地点別負荷量と下水処理場からの放流負荷量を推定した。

(ア) 流量の推定

調査日当日における各地点の流量は、国土交通省が実施した月1回の地点別流量観測と、田園調布堰で都水道局が行っている流量連続観測の結果を使って次式から推定した。

[各地点の流量推定値]

$$= \text{〔当該月の地点別流量観測値〕} \div \text{〔当該月の田園調布堰の流量観測値〕} \times \text{〔田園調布堰の流量連続観測による調査日当日の観測値〕}$$

ただし、丸子橋とガス橋の流量は田園調布堰の流量に等々力処理場の放流量推定値(推定の方法は下記参

照)を加えたものとする。図4に多摩川の推定流量を示す。

(イ) 下水処理場の放流量の推定

CLイオンのほとんどは下水処理場から放流され、河川の中では分解や沈降による減少がなく、内部生産による供給もないので、CLイオンを基準にして下水処理場の放流量を推定した。

① 拝島橋より下流で多摩川に流入するCLイオンはすべて下水処理場から放流されたものとする。したがって、丸子橋の流下CLイオン負荷量(拝島橋の流下CLイオン負荷量を除く)は丸子橋より上流にある下水処理場のCLイオン排出負荷量の合計値に等しい。

② 調査当日における各下水処理場の放流量は平成12年度の高級処理水量平均値に、上記①の仮定から求められる補正係数を乗じたものとする。

$$\text{補正係数} = \text{〔調査当日の丸子橋の流下CLイオン負荷量〕} \div \text{〔平成12年度の各下水処理場の高級処理水量平均値} \times \text{調査当日の各処理場放流水のCL}$$

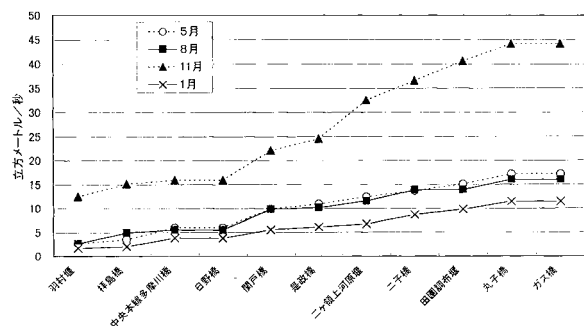
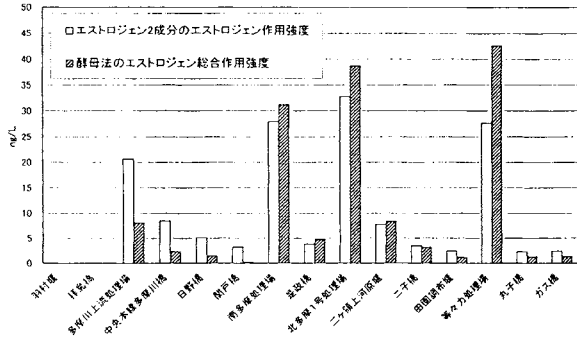
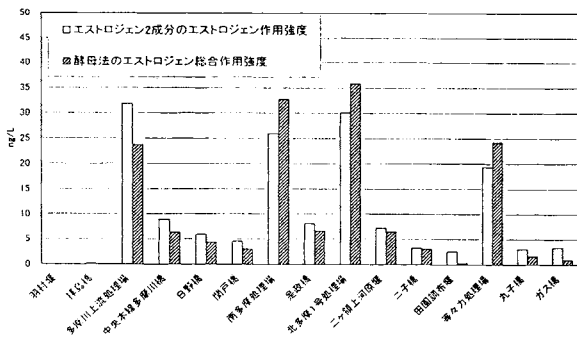


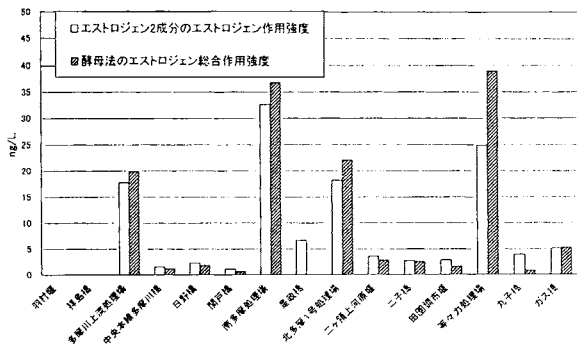
図4 多摩川の推定流量(調査日)



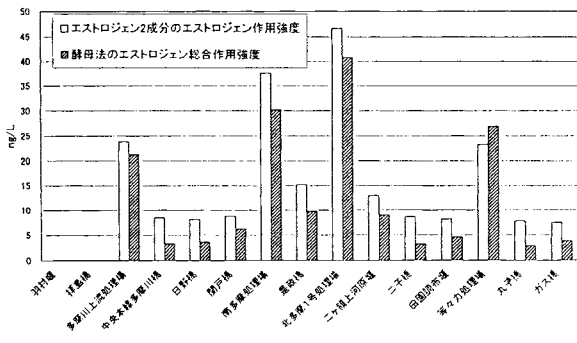
(1) 2001年5月



(2) 2001年8月



(3) 2001年11月



(4) 2002年1月

図3 多摩川縦断調査 エストロジェン作用強度

イオン濃度+調査当日の拝島橋の流下CLイオン負荷量]

図5に多摩川流下CLイオン負荷量と下水処理場か

らのCLイオン流入累計負荷量を計算した結果の例を示す。後者のCLイオン流入累計負荷量は補正前の流入量(12年度平均値)と補正後の流入量を用いた場合の両方を示した。この例では補正前の流量を用いた場合も多摩川流下負荷量と下水処理場流入累計負荷量はよく一致している。

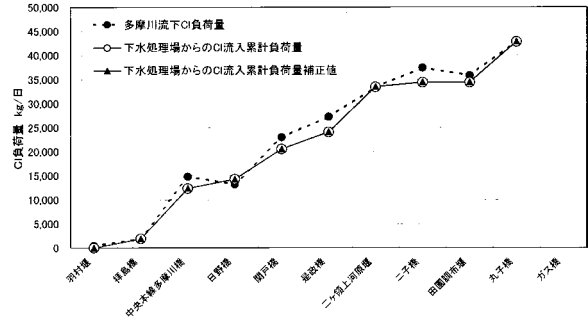


図5 多摩川のCLイオン負荷量(2001年8月)

(ウ) エストロジェン負荷量

上記の流量および下水処理場放流量の推定値を使って、多摩川各地点のエストロジェン流下負荷量と下水処理場からのエストロジェン流入負荷量を次式から求めた。ただし、今回の調査対象外の処理場については調査対象4処理場のエストロジェン平均値を用いた。

[多摩川各地点のエストロジェン流下負荷量]

$$= [各地点の流量推定値] \times [各地点のエストロジェン濃度]$$

[各下水処理場からのエストロジェン放流負荷量] =

$$[各処理場の放流量推定値] \times [各処理場放流水のエストロジェン濃度]$$

イ エストロジェン負荷量の計算結果

最上流地点の羽村堰から最下流地点のガス橋区間について、多摩川流下エストロジェン負荷量と下水処理場からのエストロジェン流入累積負荷量を計算した結果を図6(1)~(4)と図7(1)~(4)に示す。図6はELISA法、図7は酵母法で測定したエストロジェン作用強度である。

両図で明らかなように、4回の調査とも、また、ELISA法と酵母法のいずれの測定結果でも、下水処理場からのエストロジェン流下負荷量に比べて、多摩川を流下するエストロジェン負荷量はかなり低い値になっている。ELISA法の結果をみると、減少率は拝島橋から田園調布堰までの間では5月と8月は80%程

度、11月と1月は60%程度、酵母法の結果では5月と8月は90%程度、11月と1月は80%程度になっている。すなわち、流下の過程でエストロジェンの大半が消失している。

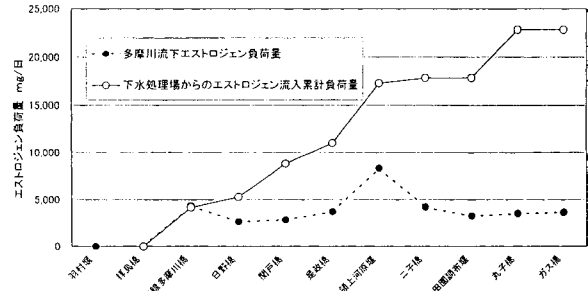
(3) 一般項目の流下負荷量と下水処理場流入累積負荷量

一般項目であるBOD、COD、T-N、T-Pについてもエストロジェンと同様に、多摩川の流下負荷量と下水処理場からの累積流入負荷量を計算した。その計算結果の例を図8、9、10、11に、エストロジェンも含めて拝島橋から田園調布堰までの減少率を整理した結果を表3に示す。

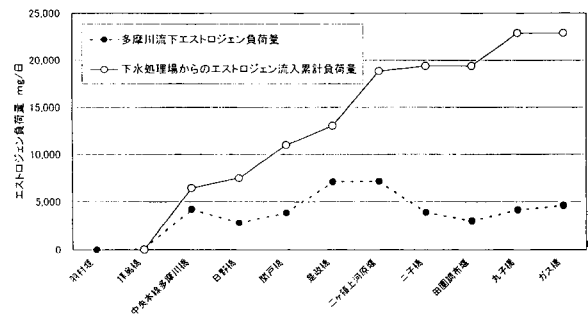
BODは流下負荷量と処理場累積流入負荷量が同じような値を示し、流下の過程での減少が小さく、逆に処理場累積流入負荷量より流下負荷量が上回ることがある(表3のBODの11月)。この現象は、流下の過程で自浄作用、すなわち、微生物分解による有機物質の減少が多少なり進行しているはずであるが、一方で、窒素・りんを栄養源として河床で増殖した付着藻類が剥離して新たに有機物質を供給していること(内部生産)によるものと考えられる。次にCODについては10~40%の減少がみられる。BODと同じ有機物質の指標であるCODについては増加傾向がみられないのは、もともとBODの3倍程度もあって値が大きく、上記の内部生産の影響が相対的に小さくなったことによるものと推測される。

T-Nは減少率が±5~15%以下で、流下による減少はほとんどない。一般に河川ではアンモニアの硝化は進んでも、硝酸の還元(脱窒素)はあまり進まないため、窒素の減少は小さい。また、たとえ、脱窒素による減少はあっても、河川中の窒素濃度が高いので、計算誤差の範囲に入ってしまう。一方、T-Pは20~35%の減少がみられ、流下の過程で確実に減っている。これは沈降や付着藻類の取り込みによるものと考えられるが、りんは濃度が比較的低いので、その影響が表れやすい。

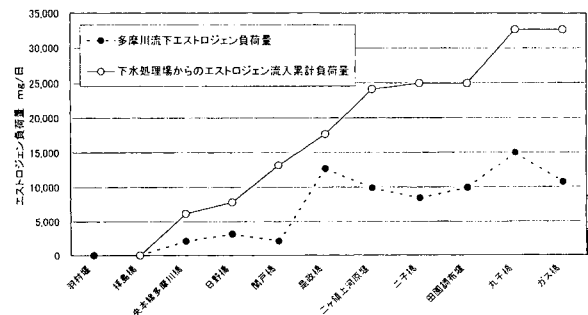
これらの一般項目と比べると、エストロジェンは流下による減少が非常に大きい。ELISA法で60~80%、酵母法で80~90%の減少率が得られている。下水処理場から放流された後、河川中で比較的早く減少するのがエストロジェンの特徴である。



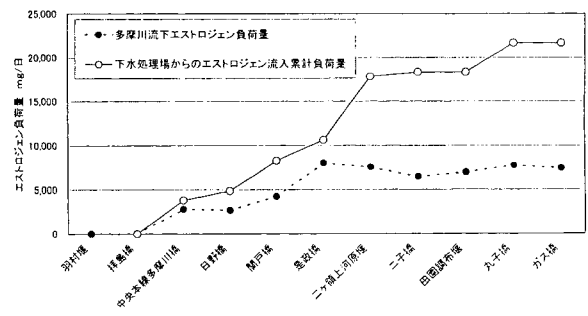
(1) 2001年5月



(2) 2001年8月



(3) 2001年11月

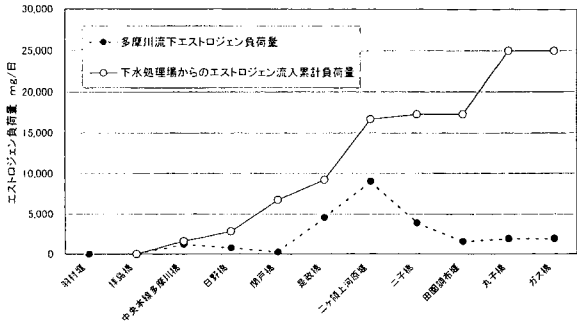


(4) 2002年1月

図6 多摩川の流下エストロジェン負荷量 (ELISA法によるエストロジェン2成分の作用強度)

(4) 水温と減少率との関係

上述のように、多摩川では流下の過程でエストロジェンがすみやかに減少している。この減少率と河川水の水温との関係を図12に示す。水温が上昇すると、



(1) 2001年5月

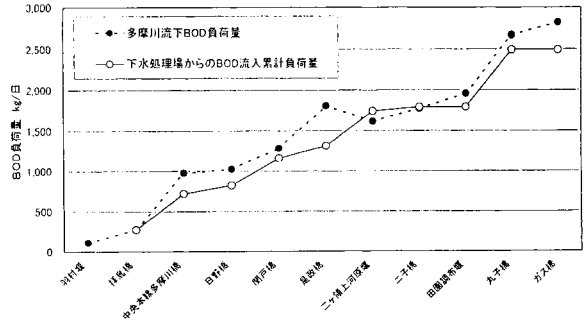
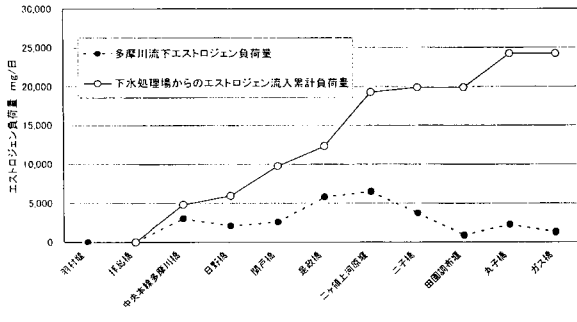


図8 多摩川のBOD負荷量 (2001年5月)



(2) 2001年8月

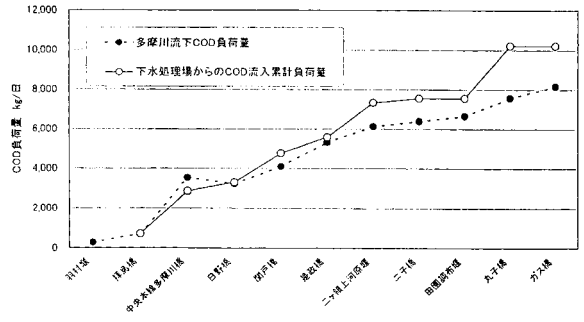
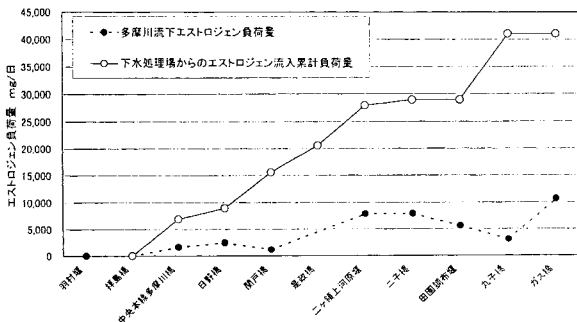


図9 多摩川のCOD負荷量 (2001年5月)



(3) 2001年11月

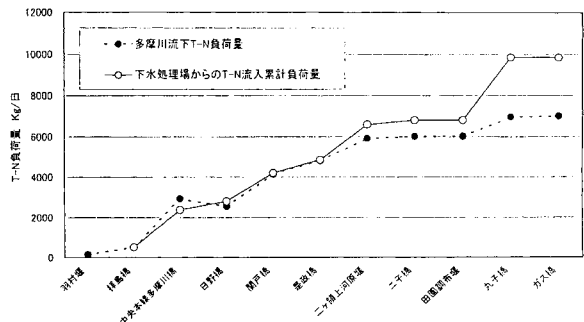
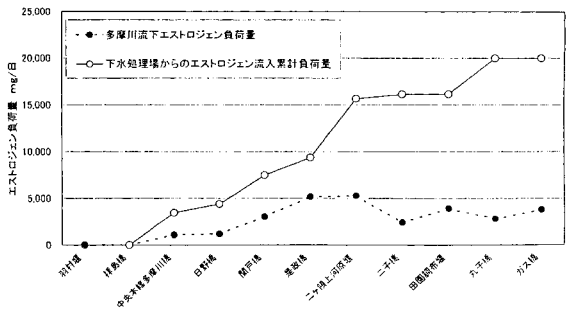


図10 多摩川のT-N負荷量 (2001年8月)



(4) 2002年1月

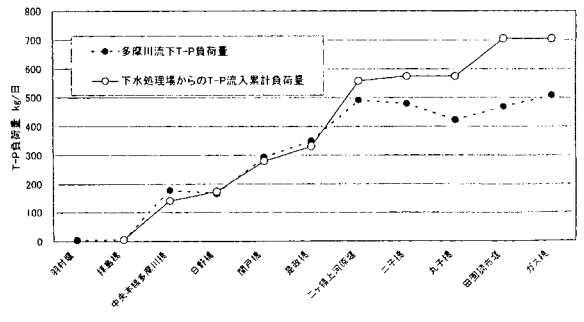


図11 多摩川のT-P負荷量 (2001年8月)

図7 多摩川の流下エストロゲン負荷量 (酵母法によるエストロゲン総合作用強度)

減少率が高まる傾向を読み取ることができる。

エストロジェンの減少の機構としては①微生物による分解、②酵素反応による分解、③河床藻類や微生物の取り込み・吸着などが考えられるが、これらの要因

が水温の上昇とともに、エストロジェンの減少にどの程度寄与するかは今後の研究課題であり、人工水路を用いた室内実験等で明らかにしていくことにしたい。

表3 各水質項目の減少率
(拝島橋～田園調布堰)

	5月	8月	11月	1月
エストロゲン総合作用強度(酵母法)	82%	85%	60%	62%
エストロゲン作用強度(ELISA法)	91%	96%	81%	76%
BOD	-11%	16%	-36%	21%
COD	13%	28%	19%	41%
T-N	-6%	13%	-16%	-5%
T-P	27%	27%	21%	36%

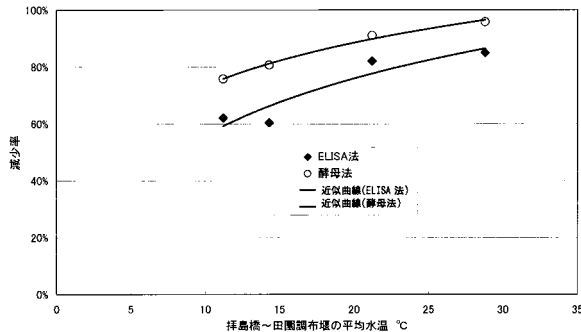


図12 多摩川のエストロゲン減少率
(拝島橋～田園調布堰)

4 おわりに

上流の羽村堰からの下流のガス橋まで多摩川の縦断調査を実施し、エストロジェンの挙動を調べた。その結果、次の諸点が明らかになった。

- (1) 上流に下水処理場がない羽村堰、拝島橋の2地点のエストラジオールとエストロンはゼロかまたは微量であるに対し、下水処理場からの放流水が混入する地点より下流の多摩川では両者を合わせたエストロジェンは5~20ng/Lであった。一方、下水処理場からの放流水のエストロジェンは50~100ng/Lであった。
- (2) 4回の調査の平均をみると、河川水、下水処理水のいずれも、エストロンがエストラジオールの6倍程度もあって、天然エストロジェンの中でエストロンの割合が圧倒的に大きい。
- (3) エストロゲン作用強度についてみると、下水処理場放流水が概ね20~40ng/Lであるのに対して、多摩川河川水のそれは数~10ng/L以下であり、下水処理水に比べれば、1/5~1/10以下で十分に低い値であった。
- (4) 下水処理場からのエストロジェンの累積流入負荷量と多摩川のエストロジェン流下負荷量を比較する

と、4回の調査とも、また、ELISA法と酵母法のいずれの測定結果でも、下水処理場からの流入負荷量に比べて、多摩川を流下するエストロジェン負荷量はかなり低い値になった。拝島橋から田園調布堰の間の減少率はELISA法で60~80%、酵母法で80~90%の減少率であった。

- (5) BOD、COD等の一般項目と比較すると、エストロジェンの減少率は非常に大きく、下水処理場から放流された後、河川中で比較的早く減少するのがエストロジェンの特徴である。
- (6) エストロジェンの減少は水温との関係があって、水温が上昇すると、減少率が高まる傾向がみられた。

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8)，東京都環境科学研究所年報，45-55，(2002)。
- 2) 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6)，東京都環境科学研究所年報，72-81，(2001)。
- 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3)，東京都環境科学研究所年報，165-175，(2000)。
- 4) 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11)，東京都環境科学研究所年報，75-83，(2002)。

Study on Endocrine Disrupters in Tokyo's Rivers (10) the variations of estrogen and estrogen-like activity in the Tama river

Kazuo Wanami , Teruyuki Shimazu, and Motoi Tamura*

*Saitama Institute of Technology

The present study was conducted to evaluate the variations of estrogen concentration and estrogen-like activity in the Tama river. We used ELISA for the measurement of 17β -estradiol, estrone and the recombinant yeast which provided by Brunel University in UK for the measurement of estrogen-like activity. The following results were obtained.

In the final effluent from sewage treatment plants (STPs) and in the Tama river water, estrone concentration showed 6 times the value of all 17β -estradiol, and the rate of estrone was high in the natural estrogen concentration.

Intensity of estrogenic activity (17β -estradiol equivalence) in the final effluent from STPs was 20~40ng/l and in the river water was 0~10ng/l. Discharge of estrogen inflow from the Tama area STPs decreased in the Tama river. This decrease was 60~80 % in the measurement of ELISA method and 80~90 % in the recombinant yeast method.

Natural estrogen discharged from the STPs decreased at a quite early speed in the Tama river compared with common water quality items, such as BOD. The reduction speed of natural estrogen had the large influence of water temperature.

Keywords: endocrine disrupters, estrogen, 17β -estradiol,
estrone, enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) ,
recombinant yeast, sewage treatment plants (STPs)