

図17 琵琶湖水の塩素処理後のエストロゲン様作用の変化

次に、図17をみると、塩素処理水のエストロゲン様作用は、残留塩素がなくても次第に増大している。また、pH 7よりもpH 10の方がより速やかに増大すること、pH 10では最大となった後は低減に転じていることがわかる。これらの傾向は、試薬フミン酸を用いた結果である図13と定性的に一致している。

上述したように、塩素処理を行った時点(図17の経過時間ゼロ)では、琵琶湖水のエストロゲン様作用は低減(ほぼ消失)したと評価されていた。しかし、その後、加水分解が進むにつれてエストロゲン様作用が増大していったのである。いったん塩素による分解作用を受けた個別の微量化学物質が再びエストロゲン様作用をもつようになるとは考えにくいので、やはり、図16に示したように、フミン物質を中心とする天然有機物由来のエストロゲン様作用中、エストロゲン様作用をもつようになったものと推察される。そしてその値の大きさは、最大で、琵琶湖水原水(平均11%)の2倍以上に達している。

ところで、本文でいうエストロゲン様作用生成能とは、結局、その水が達しているエストロゲン様作用の最大値を意味している。図17で測定した範囲では、エストロゲン様作用が最大となったのは、pH 10、経過時間1日においてである。この値をエストロゲン様作用生成能とみなすこととし、その測定手順を整理すると以下のとおりとなる。塩素注入率：初期残留塩素濃度1 mg/l (ただし琵琶湖水を使用した本実験の場合)。pH 7、20℃、暗所で24時間静置。その後、pHを10として24時間静置。これを図9の手順にしたがってバイオアッセイのための試料調製を行う。

一般にトリハロメタン生成能の測定は、試料水のpH 7、温度20℃、反応時間24時間とし、また、24時間後の残留塩素濃度が1~2 mg/lとなる条件で行うこととされている(文獻38)。この方法は化学的な最大値を求めようとするよりは、水道水の給配水過程で実際に出現しうる濃度を把握しようという意図がある。これに対して本実験では、pH再調整の影響だけを見ようとしたため、塩素添加後24時間で塩素がほぼ消費される条件としており、またエストロゲン様作用の最大値を把握するためにpHを10としている。したがって、今後、水道水の給配水過程で実際に出現しうるエストロゲン様作用の強さを把握しようとする場合には、上記のトリハロメタン生成能の測定条件と同様な条件で測定を行う必要がある。

pH調整を行うこととした。以上より、ここでは反応時間と反応時のpHを検討対象とした。

図17は、琵琶湖水の測定結果である。測定は7回繰り返して行った。この図の経過時間ゼロとは、塩素を添加してから24時間後を意味しており、このときすでに残留塩素は検出限界以下となっていた。この後pHを7または10に調整した上でエストロゲン様作用の経時変化を測定した。

まず、琵琶湖水原水の酵素活性相対値は平均11%であった。図17の経過時間ゼロのときの値は、塩素処理後の値を示している。

ているので、塩素処理により、琵琶湖水のエストロゲン様作用はほぼ消失していることがわかる。図7に示すように、フミン物質を中心とする天然有機物と塩素とが反応すればエストロゲン様作用が増大するが、微量汚染物質が塩素によって分解されてそのエストロゲン様作用を失う効果の方が大きいものと考えられる。なお、個別の化学物質としての測定も行い、原水中心の塩素によって分解されている傾向を把握した。しかし、その濃度は1 ng/l以下と、ELISAによる定量・検出限界付近であり、測定値の信頼性は高いとはいえなかった。

次に、図17をみると、塩素処理水のエストロゲン様作用は、残留塩素がなくても次第に増大している。また、pH 7よりもpH 10の方がより速やかに増大すること、pH 10では最大となった後は低減に転じていることがわかる。これらの傾向は、試薬フミン酸を用いた結果である図13と定性的に一致している。

上述したように、塩素処理を行った時点(図17の経過時間ゼロ)では、琵琶湖水のエストロゲン様作用は低減(ほぼ消失)したと評価されていた。しかし、その後、加水分解が進むにつれてエストロゲン様作用が増大していったのである。いったん塩素による分解作用を受けた個別の微量化学物質が再びエストロゲン様作用をもつようになるとは考えにくいので、やはり、図16に示したように、フミン物質を中心とする天然有機物由来のエストロゲン様作用中、エストロゲン様作用をもつようになったものと推察される。そしてその値の大きさは、最大で、琵琶湖水原水(平均11%)の2倍以上に達している。

ところで、本文でいうエストロゲン様作用生成能とは、結局、その水が達しているエストロゲン様作用の最大値を意味している。図17で測定した範囲では、エストロゲン様作用が最大となったのは、pH 10、経過時間1日においてである。この値をエストロゲン様作用生成能とみなすこととし、その測定手順を整理すると以下のとおりとなる。塩素注入率：初期残留塩素濃度1 mg/l (ただし琵琶湖水を使用した本実験の場合)。pH 7、20℃、暗所で24時間静置。その後、pHを10として24時間静置。これを図9の手順にしたがってバイオアッセイのための試料調製を行う。

とした上で塩素を添加し、塩素処理はpH 7の条件で行った。

図15をみると、エストロゲン様作用が最大になったのは $Cl_2/TOC=1$ 、24時間後である。 $Cl_2/TOC=0$ の場合とは、試薬フミン酸そのものがもつエストロゲン様作用を意味するので、塩素との反応により作用が2.2倍に増大したことを示している。また、この増大した作用は、65時間後には低減している。

(2)エストロゲン様作用中間体と生成能
塩素処理水のエストロゲン様作用は、塩素処理後、加水分解が進むとともに増大する特性を有すること、また、加水分解がさらに進むと低減に転ずることがわ

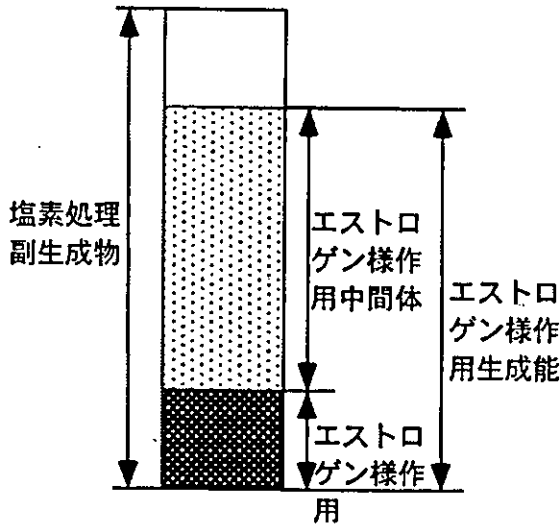


図16 水道水のエストロゲン様作用の構造

場合(文献35,36)、塩素で生成した全有機ハロゲン化合物のうち、トリハロメタンはごく一部を占めるにすぎない。全有機ハロゲン化合物の中にトリハロメタン中間体が存在し、残留塩素のない条件下であっても、時間とともにトリハロメタンに変わっていく。そして全体能とよばれている。この過程は反応速度とともに

かった。しかるに実際の水道水の配水過程のような中性、常温の条件を想定すると、エストロゲン様作用は増大する方向にあると考えて差し支えないだろう。これらのことを考慮した上で、水道水のエストロゲン様作用の構造を推定したものを図16に示す。

図13、図14に示す実験結果から、「エストロゲン様作用中間体」、「エストロゲン様作用生成能」として定義できる成分が存在しているものと推定した。つまり、塩素処理が終了した直後はエストロゲン様作用を示す成分は少ないが、「中間体」があり、時間とともにエストロゲン様作用を示すものに変わっていくと考えられるのである。

るのである。

トリハロメタン生成の

理解され、例えば、配水過程でトリハロメタン濃度が増大していく事実や、中間塩素処理の有効性と限界に関する説明が可能となっている。この意味において塩素処理水のエストロゲン様作用の特性は、トリハロメタン生成の構造と同一であるということが出来る。

なお、図7で示したように、水道水のエストロゲン様作用には、フミン物質を中心とする天然有機物に由来するものと、微量化学物質に由来するものがあり、塩素処理による変化方向が異なる。この議論では、少なくとも水道水中には、そのエストロゲン様作用の強さが次第に増大していくフミン物質に由来する成分が存在するということである。

一方、フミン酸の作用が塩素によって増大する理由については、塩素による塩素化または酸化作用の結果生成する物質の効果が大きいものと推定した。そこで、このエストロゲン様作用の特性と副生成物との関係についても一部検討を行った(文献37)。表3に示したように、副生成物の中で2,4,6-トリクロロフェノールにエストロゲン様作用があることを確認しており、クロロフェノール類の挙動を検討したが、クロロフェノール類は中間生成物であることから生成した後速やかに減少していき、エストロゲン様作用と対応しているとはいえない結果であった。

図13、図14、図15の結果を総合すると、水道水のエストロゲン様作用の強さを決定する要因としては以下をあげることができる。①塩素注入量、②反応時間、③反応時のpHおよび水温。図16に示す「エストロゲン様作用生成能」、すなわちその水のエストロゲン様作用のとりうる最大値を測定するためには、上記の条件を明らかにする必要がある。

6.2 水道原水のエストロゲン様作用生成能の測定

ここでは水道原水となる自然水を対象として、図9の手順で試料調製を行い、塩素注入後のエストロゲン様作用の変化を測定するとともに、エストロゲン様作用生成能を検出することを試みる。自然水としては琵琶湖水を用いた。

塩素処理水のエストロゲン様作用の強さを規定するとしてあげた3項目を検討する必要があるが、このうち塩素注入率については、図15で、注入率を Cl_2/TOC と高めてもエストロゲン様作用の増大はみられなかった。したがって、ここでは $Cl_2/TOC=1$ 付近で行うことを基本とし、実際には塩素要求量も考慮して初期残留塩素濃度が $1mg/l$ となるように塩素を添加した。また、加水分解の促進のためには、pHを高める方法と水温を高める方法とがあるが、エストロゲン様作用生成能測定のために高水温とするのは操作上簡便とはいえないため、ここでは

シ・シ・サキルノキミルノ類編維持等ニ関
スル研究ノ成果ヲ発表シテ・分担研究
等ヲ (2004).

④ Paul Harrison, Sadahiko Itoh,
Heinz Jügen Brauch, Guus IJpeelaar,
Marie-Laure Janex, Karl Linden,
Frans Schulting, and Bo N. Jaco-
bsen : Summary of Presentations
and Discussions on Endocrine Dis-
rupting Compounds (EDCs) in Drink-
ing Water, IWA Leading Edge Tech-
nology Conference, 26-28 May 2003,
Noordwijk, The Netherlands,(http://
www.iwahq.org.uk/template.cfm ?
name = technology2003),(2003).

⑤ Jason W. Birkett and John N.
Lester, eds. : Endocrine Disrupters
in Wastewater and Sludge Treatme-
nt Processes, 295p.,Lewis Publishers,
(2003).

⑥ B. N. Jacobsen and A. I. Schafer,
eds. : IWA World Water Congress,
Melbourne 2002, Workshop on Endo-
crine Disrupters Proceedings, 63p.,
(2002).

⑦ M.-L. Janex, A. Bruchet, P.
Charles, M. Huber and T. Ternes :
On-going EU Research and Current
Experiences with Advanced Drink-
ing Water Treatment Processes for
EDC and Pharmaceutical Removal,

IWA Leading-Edge Conference on
Water and Wastewater Treatment
Technologies, Noordwijk/ Amster-
dam, The Netherlands, 26-28 May
2003, p. 29, (2003).

⑧ Terri Damstra, Sue Barlow,
Aake Bergman, Robert Kavlock,
Glen Van Der Kraak等 小林剛・編
解 : WHO環境ホルモントラストメント
及内分泌系化学物質の科学的現状と国際
的課題' 344 p., H.N. シー・エス
(2004).

⑨環境省 : 内分泌系化学物質 (エ
ン・シ・サキル) 問題に関するワー
キング http://www.env.go.jp/chemi
/end/index.html

⑩厚生科学審議会 : 水質基準の見直し
等について (総冊)' (2003).

⑪厚生科学審議会生活環境水部会水
質部会専門委員会 : 水質基準の見直しに
伴う環境監視' (2003).

⑫ World Health Organization :
WHO Guidelines for Drinking Water
Quality, The third edition (http://
www.who.int/water_sanitation_
health/),(2003).

⑬小林剛編注 : 内分泌系化学物質と
クローニントウ改訂ホルムン論監訳員
(丸岡トモユ) 監訳編者等 監訳監訳
監訳等' 532p.(2001).

⑭ K.Waller, S. H. Swan, G. Delo-

retz, and B.Hopkins : Trihalometh-
anes in Drinking Water and Spont-
aneous Abortion, Epidemiology, Vol.
9, pp.134-140,(1998).

⑮ International Program on Che-
mical Safety : Environmental Health
Criteria, Disinfectants and Disinte-
cant By-products,(1998).

⑯ Singer, P. C. : Formation and
Control of Disinfection By-products
in Drinking Water, American Water
Works Association,424 p.(1999).

Introduction : Emerging Contami-
nants in Water, Environmental Engi-
neering Science, Vol. 20, No. 5,pp.
387-388,(2003).

⑰ S. Itoh, H. Ueda, T. Nagasaka, G.
Nakanishi, and H. Sumitomo, Evalu-
ating Variation of Estrogenic Effect
by Drinking Water Chlorination
with the MVLN Assay, Water Scie-
nce and Technology, Vol.42, Nos.7-8,
pp.61-69,(2000).

⑱ M. Pons, D. Gagne, J.C. Nicolas,
M. Mehtai, A New Cellular Model of
Response to Estrogens : Abiolumi-
nescent Test to Characterize (Anti)
Estrogen Molecules, BioTechniques,
Vol.9, No.4, pp.450-459, (1990).

⑲ E. M. Thurman and R. L. Ma-
lcolm : Preparative Isolation of Aqu-

atic Humic Substances, Environme-
ntal Science & Technology, Vol.15,
pp.463-466, (1981).

⑳伊藤裕彦・長坂俊樹・中野野中
愛・百々生勢 : 水道水のホルムン様
作用の特性と制御性に関する研究 環境
工学研究論文集' Vol.37, pp.333-344
(2000)

㉑日本水道協会 : 生物起因の異臭味水
対策の指針 1999年版' 345.p,
(1999).

㉒平成10年度厚生科学研究費補助金
内分泌かく乱化学物質の水道水からの暴
露等に関する調査研究報告書' 5の
M・J・L・ト・マ・ヤ' pp.206-228,(1999).

㉓天守寺謙十 監訳明訳 東谷由田
中宏明 : 細菌と酵母を用いた水中の
ホルムン活性の測定' 環境工学研究
論文集' Vol.36,pp.199-208,(1999).

㉔ K.Lenz, V. Beck, and M. Fue-
racker : Behavior of Bisphenol A
(BPA), 4-Nonylphenol (4-NP) and 4-
Nonylphenol Ethoxylates (4-NPEO,
4-NPEO) in Oxidative Water Tre-
atment Processes, Pro-ceedings of
The 4th IWA Specialized Conference
on Assessment and Control of
Hazardous Substances in Water-ECO-
HAZARD 2003, Aachen, Germany,
14-17 Sep, 2003, pp. 5/1-5/7,(2003).

㉕ J. Hu, T. Aizawa, and S. Oo-

できる。

したがって、水道水の水質管理上は、水道水のエストロゲン様作用低減化のためには、現在リストアップされているような個別の微量汚染物質の除去に加えて、塩素接触前に、全有機炭素(TOC)、過マンガン酸カリウム消費量などとして測定される有機物の除去も重視すべきであると指摘しうる。

7 おわりに

本稿では、水道水のエストロゲン様作用の構造を把握するために行ってきた研究を紹介した。以下に主たる成果をまとめるとともに、今後の微量汚染物質問題について補足することとした。

(1) 浄水処理過程での処理性

琵琶湖水から検出されるエストロゲン様作用は、凝集、さらに活性炭処理を経るにつれて低減し、活性炭処理後の作用はほぼ消失した。一方、塩素処理を行うと、エストロゲン様作用はいずれの水でも増大した。

(2) エストロゲン様作用が塩素処理で増大する理由

塩素処理によるエストロゲン様作用の増大要因については、塩素による塩素化または酸化作用の結果生成する物質の効果が大きいものと推察した。

(3) 水道水のエストロゲン様作用の特性と試料調製法

水道原水中には、塩素処理によってエストロゲン様作用が増大する物質(主として天然有機物)と減少する物質(主として微量汚染物質)があり、水道水のエストロゲン様作用にはこれらが混在していることを指摘した。すなわち、水道水のエストロゲン様作用とは、塩素によって増大した作用と低減した作用の和として現れるものである。

これらの成分を同時に濃縮する方法を確立した。すなわち、OASIS HLBカートリッジに通水した後、天然有機物とその副生成物を水酸化ナトリウム水溶液を通過して回収する。その後、個別の微量汚染物質とその副生成物をジクロロメタンを通過することによって回収する。両者を混合して、エストロゲン様作用試験のための試料とする。

(4) エストロゲン様作用中間体および生成能の存在とその測定

塩素処理水のエストロゲン様作用は、加水分解が進むとともに次第に増大するが、加水分解がさらに進むと低減に転じた。実用上は、「エストロゲン様作用中間体」、「エストロゲン様作用生成能」という成分を想定でき、塩素処理が終了した直後はエストロゲン様作用を示す成分は少ないが、「中間体」があり、時間とともにエストロゲン様作用を示すものに変わっていくと考えられた。これはトリハロメタンの生成特性と同一であることを

指摘した。

提示した試料調製法を用いて、琵琶湖水のエストロゲン様作用生成能、すなわちエストロゲン様作用の最大値の測定を試みた。エストロゲン様作用が最大となつたのは以下の条件であった。塩素注入率・初期残留塩素濃度1 mg/l、pH7、20℃、暗所で24時間静置。その後、pHを10として24時間静置。最大に達したときの作用強度は、琵琶湖水原水の2倍以上であった。

(5) 水質管理上の課題

一連の研究から指摘されるべき重要な点は、水道水のエストロゲン様作用においても、いわゆるトリハロメタン問題と同じ構造の問題が存在することが明らかになったことである。すなわち、水処理後の残存有機物と塩素とが反応すればトリハロメタンが必ず生成するのと同様に、残存有機物と塩素との反応によりエストロゲン様作用が生成することを指摘した。

工学的立場からは、水道水のエストロゲン様作用低減化のためには、個別物質の除去に加えて、塩素接触前に、TOC、過マンガン酸カリウム消費量などとして測定される一般有機物をできるだけ除去しておくことが重要であるといえる。

(6) 今後の微量汚染化学物質問題の展望

本稿では内分泌攪乱化学物質をとりあげているが、生体に悪影響を及ぼす化学

物質については、重金属類をはじめとして歴史的にさまざまな物質および有害性が注目されてきた。この歴史的経緯から展望すると、今後は、発がんのような重篤なエンドポイントをもつものから、健康状態からの乖離を引き起こすものへ視点がシフトしていくとも考えられる。それらの化学物質は、何らかの生理活性作用を有し、生体の恒常性を攪乱するものであるということができよう(文献9)。このような物質群としては、内分泌攪乱化学物質、免疫毒性物質、残留医薬品、自然毒などがあげられる。

微量化学物質による水質汚染問題では、今後もさまざまな物質がクロースアップされ続けるだろう。それらに対応できる水処理技術を整備していく必要があるわけだが、同時に、ヒトの健康や生態系に対する重要度や対策の必要性を評価する手法も整備していく必要があるだろう。

参考文献

- 1) 平成10年度厚生科学研究費補助金…内分泌かく乱化学物質の水道水からの暴露等に関する調査研究報告書、(1998)。
- 2) 厚生科学研究費補助金生活安全総合研究事業…内分泌かく乱化学物質の水道水中の挙動と対策等に関する研究、平成11～13年度総合研究報告書、(2002)。
- 3) 厚生労働科学研究費補助金化学物質リスク研究事業…水道におけるフタル酸

- Kubo: Products of Aqueous Chlorination of Bisphenol A and their Estrogenic Activity, Environmental Science and Technology, Vol. 36, No. 9, pp. 1980-1987 (2002).
- 26) 伊藤植彦、中西岳、早坂剛幸: 塩素処理によるエストロゲン様作用の変化と試料調製法に関する実験的考察、水道協会雑誌、第72巻、第4号、pp. 10-20 (2003).
- 27) 赤塚靖、鎌田素之、武田誠、亀井翼、眞柄泰基、西原力: 水処理プロセスにおけるEstrogen活性の挙動に関する研究、第34回日本水環境学会年會講演集、p. 204 (2000).
- 28) H. Takigami, T. Matsuda, and S. Matsui: Detection of Estrogen-like Activity in Sewage Treatment Process Waters, Environmental and Sanitary Engineering Research, Vol. 12, No.3, pp.214-219, (1998).
- 29) 矢古宇靖子、高橋明宏、東谷忠、田中宏明: 下水処理場内でのエストロゲン様活性の挙動、第34回日本水環境学会年會講演集、p.419 (2000).
- 30) 佐谷戸安好、中室克彦、上野仁: 都市河川水とその塩素およびオゾン処理水の変異原性に関する研究、変異原性試験、Vol. 1, No. 1, pp.18-27 (1992).
- 31) 伊藤植彦、早坂剛幸、岡田朋之: 蛍光分析による琵琶湖水と塩素処理水中フミン物質の回収性の検討、用水と廃水、Vol.45, No.6, pp.24-28 (2003).
- 32) 伊藤植彦、吉村友希、岡田朋之、辻村泰聡: 水道水のエストロゲン様作用生成能の測定、水道協会雑誌 (投稿中)
- 33) S. Itoh, D. Ikeda, Y. Toba, and H. Sunimoto: Changes of Activity Inducing Chromosomal Aberrations and Transformations of Chlorinated Humic Acid, Water Research, Vol.35, No.11, pp.2621-2628 (2001).
- 34) 伊藤植彦、仲野敦士、荒木俊昭: 塩素処理水の染色体異常誘発性・形質転換誘発性の変化過程と強変異原物質MXの指標性、水環境学会誌、Vol. 26, No. 8, pp. 499-505 (2003).
- 35) 丹保憲仁編著: 水道とトリハロメタン、技報堂出版、273p (1983).
- 36) 梶野勝司: 塩素処理過程におけるトリハロメタン中間体の生成とトリハロメタン生成に及ぼす影響、水道協会雑誌、第51巻、第7号、pp.33-39 (1992).
- 37) 曾志紅: Behavior of Chlorophenols as Suspected Endocrine Disruptors in Chlorinated Water, 京都大学修士論文、56p (2001).
- 38) 上水試験方法2001年版、日本水道協会 (2001).
- 39) 特集 環境汚染物質による生体恒常性の攪乱、水環境学会誌、Vol.25, No.2, pp. 2-24 (2002).

雨

地球温暖化の影響予測

気象庁は地球温暖化予測情報を'04年度中に公表する。これに盛り込む研究が集まっている。

気象庁気候情報課の石原幸司係長らのグループは気象研究所が開発した地域気候モデルで、'81~'00年と100年後の2081~2100年の6~9月の気象を比較した。気候変動に関する政府間パネル(IPCC)によるシナリオのうち、温室効果ガスの排出が今後も比較的高水準で続くケースを採用した。この間の月平均降水量は、北海道を除くほぼ全国で20%以上も増加し降水強度(1回に降る雨量)も、九州南部を除いて全国的に約20%増加する。特に北陸、山陰、九州北部ではより強くなる。

グループは日本気象学会(福岡市)で報告する。【国連防災世界会議の行動計画の事務局原案】10・6発表された。地球温暖化によって洪水や暴風雨災害の危険性が高まることへの対応策の強化などを盛り込んだ。発展途上国での被害の増加が予想される。災害被害軽減のための環境保全対策強化や先進国からの途上国支援の充実などを各国が取るべき行動として盛り込んだ。(福井新聞、'04・10・7、図も)

斜面林の染み込み方や衝撃力を人工雨を降らせ実験

防災科学技術研究所(つくば市)と筑波大は、同研究所の大型降雨実験施設で斜面に植えたヒノキに人工雨を降らせ、地面への染み込み方や衝撃力を計測する実験を公開した(10・15)。森林に降った雨水の動きを解明し、森林管理のモデルづくりや洪水予測に役立てる。

● Aqua えんぴつ



100年後に降水強度が高まる程、数値が高い

'81~'00年と2081~2100年の6~9月の降水強度比較

緩やかな斜面に地上16mから20mm/時の人工雨を30分間降らせた。初めは土に染み込んでいた雨が、徐々に地面に強く弾かれるようになり、最後は地表を流れる様子が観察できた。(茨城新聞、'04・10・16)