平成 12 年度

下水道における内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）に関する調査報告【概要】

平成 13 年 5 月

国土交通省 都市・地域整備局下水道部

1. 調査の目的

本調査は，内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）の下水処理場内における挙動および下水道への流入源について調査し，今後の対策の検討に資することを目的として，平成 10 年度より下記の内容の調査を実施しています。

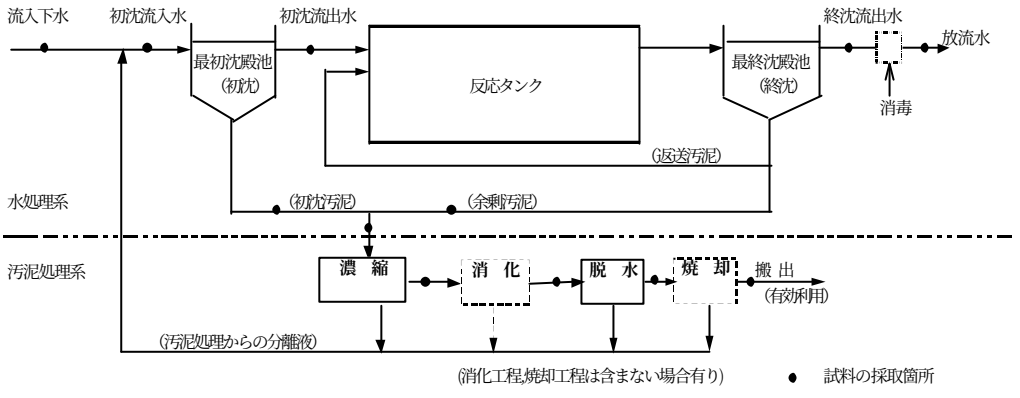
1) 下水の特性を考慮した分析手法の開発・検討
2) 下水処理場における流入下水および処理水の濃度の実態
3) 下水処理場内の水処理・汚泥処理工程における挙動把握
4) 今後の対策手法の検討

既に，平成 10 年度成果については平成 11 年 6 月に，平成 11 年度成果については平成 12 年 4 月に，それぞれ公表を行いました。

2. 調査方法

分析方法については，平成10年度および平成11年度において検討を行い，「下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(案) （平成 12 年 4 月）」を，平成11 年 6 月の改訂版としてとりまとめています。実態調査における分析は，原則として本マニュアル(案)に従って行いました。

実態調査は，平成 10 年度より3 年間にわたり全国の 47 処理場において実施しました。下水処理場における処理工程および試料の採取を行った箇所の一例を図－1に示します。



図－1 下水処理場の工程および調査箇所一例

調査対象物質は，環境庁の「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」において内分泌攪乱作用が疑われている化学物質のなかから 25 物質を抽出し，さらに，ノニルフェノールの原因物質であるノニルフェノールエトキシレートおよびその中間生成物のノニルフェノキシ酢酸類，人畜由来の女性ホルモンであるエストロゲン[1](17β-エストラジオール，エストロン)，合成ホルモンであるエチニルエストラジオール[2]を追加しました。17β-エストラジオールの測定は，生物の抗原抗体反応を利用した ELISA 法[3]および機器分析である LC/MS/MS[4]法の 2 方法[5]で実施しました。その他の化学物質は，GC/MS[6]等の機器分析で実施しました。

3. 調査結果

実態調査より明らかとなった事項を以下に示します。

1) 下水処理場の流入下水および処理水の濃度の実態

流入下水および処理水の濃度の実態は以下のとおりです。

①調査を行った内分泌攪乱作用の疑いのある 25 化学物質のうち, 1 検体でも定量下限値以上の濃度で確認されたもの

・流入下水・・・4-t-ブチルフェノール, 4-n-オクチルフェノール, 4-t-オクチルフェノール, ノニルフェノール, ビスフェノール A, 2,4-ジクロロフェノール, フタル酸ジエチル, フタル酸ジ-n-ブチル, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, フタル酸ブチルベンジル, ベンゾ(a)ピレン, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル, ベンゾフェノン, スチレンの 2 及び 3 量体, n-ブチルベンゼンの 16 化学物質

・処理水(終沈流出水あるいは放流水)・・・4-t-オクチルフェノール, ノニルフェノール, ビスフェノール A, 2,4-ジクロロフェノール, フタル酸ジ-n-ブチル, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル, ベンゾフェノンの 8 化学物質

なお, 関連物質として調査を行ったノニルフェノールエトキシレート, ノニルフェノキシ酢酸類, 17βエストラジオール(ELISA 法および LC/MS/MS 法), エストロン(LC/MS/MS 法)は, 流入下水および処理水において少なくとも1検体で定量下限値以上の濃度が確認されています。合成ホルモンであるエチニルエストラジオール(LC/MS/MS 法)は, 平成12年度に 20 処理場で調査を行いましたが, 流入下水および処理水において全て検出下限値未満でした。

②調査を行った全ての検体で定量下限値以上の濃度が確認されたもの

・流入下水・・・ノニルフェノール, フタル酸ジエチル, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, ベンゾフェノンの 4 化学物質および関連物質のノニルフェノールエトキシレート, ノニルフェノキシ酢酸類, エストロゲン

・処理水・・・該当する物質なし

③流入下水および処理水の中央値において定量下限値以上の濃度で確認されたもの

表－1のとおり, 内分泌攪乱作用の疑いのある 25 化学物質のうち, 流入下水で 8物質, 処理水では 1物質となっています。関連物質として調査を行ったノニルフェノールエトキシレート, ノニルフェ

表－1　流入下水で中央値が定量下限値以上で確認された物質

単位：μg/L

	物質名		検出下限値	定量下限値	中央値濃度 流入下水	中央値濃度 処理水	備考
内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質	ノニルフェノール		0.1	0.3	4.4	tr(0.2)	
	ビスフェノールA		0.01	0.03	0.53	tr(0.02)	
	2, 4−ジクロロフェノール		0.02	0.06	0.07	n.d.	
	フタル酸ジエチル		0.2	0.6	3.1	n.d.	
	フタル酸ジ-n-ブチル		0.2	0.6	2.6	n.d.	
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル		0.2	0.6	12	tr(0.4)	
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		0.01	0.03	0.09	n.d.	
	ベンゾフェノン		0.01	0.03	0.17	0.05	
関連物質	ノニルフェノールエトキシレート	(n=1〜4)	0.2	0.6	28	0.7	
		(n≧5)	0.2	0.6	81	tr(0.4)	
	ノニルフェノキシ酢酸類	ノニルフェノキシ酢酸	0.5	1.5	tr(0.8)	tr(0.7)	H12追加調査
		ノニルフェノールモノエトキシ酢酸	0.5	1.5	44	3.1	H12追加調査
		ノニルフェノールジエトキシ酢酸	0.5	1.5	16	3.1	H12追加調査
	17β-エストラジオール	<ELISA法>	0.0002	0.0006	0.042	0.010	
		<LC/MS/MS法>	0.0005	0.0015	0.0081	n.d.	H12追加調査
	エストロン	<LC/MS/MS法>	0.0005	0.0015	0.043	0.0064	H12追加調査

・網掛けは中央値が定量下限値未満

・n.d.は検出下限値未満,trは検出下限値以上かつ定量下限値未満

ノキシ酢酸類, 17β-エストラジオール(ELISA 法), エストロン(LC/MS/MS 法)は流入下水および処理水の両方で中央値が定量下限値以上で存在していることが確認されましたが, 17β-エストラジオール(LC/MS/MS 法)では処理水は定量下限値未満となっていました。なお, 17β-エストラジオールについては, LC/MS/MS 法よりもELISA 法で高い濃度が確認される傾向[7]にありました。

流入下水に比べ処理水では中央値濃度で見ると, 殆どの物質で90%以上減少しており, 下水処理場は概ね大きな低減効果を有していることが確認されました。

2) 水処理工程における挙動

下水処理場の水処理の各プロセスにおける挙動を調査し, 流入下水を100として示したものが表－2です。特に, 反応タンクから最終沈殿池の工程において, 調査対象物質に対し, 大きな低減効果が認められています。

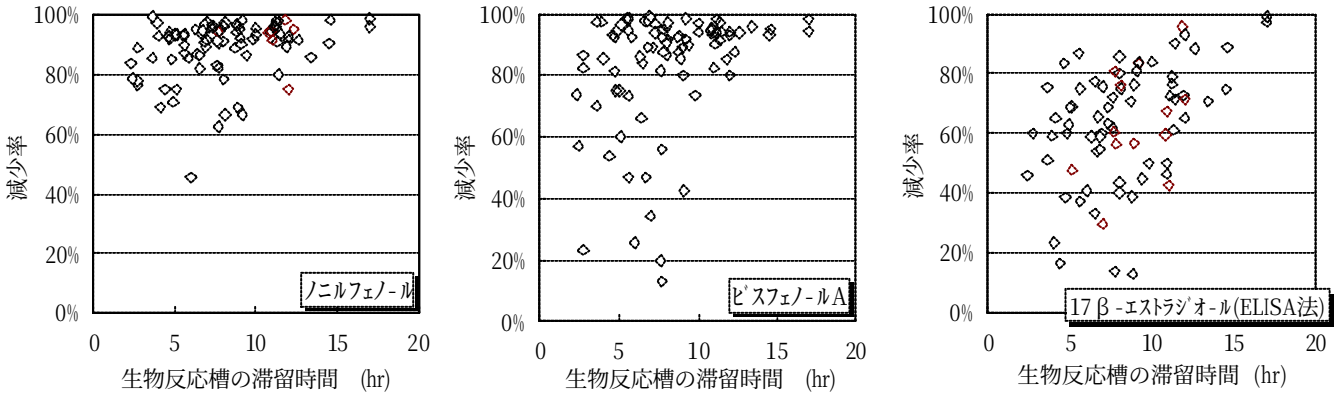
表－2　水処理工程における挙動

＝平成10～12年度＝

調査対象物質名	流入下水	初沈流入水	初沈流出水	処理水	ﾃﾞｰﾀ数
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ	100	82	50	(－)	55
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙA	100	86	40	(－)	55
ﾌﾀﾙ酸ｼﾞ-2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	100	104	49	(－)	56
ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸ｼﾞ-2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	100	93	54	(－)	36
ﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ	100	97	89	29	48
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ (n=1～4)	100	90	59	3	47
ｴﾄｷｼﾚｰﾄ (n≧5)	100	82	42	1	47
17β-ｴｽﾄﾗｼﾞｵｰﾙ(ELISA法)	100	105	105	34	47

・流入下水を100としたときの各工程の水質
・処理工程について調査を実施した中央値の濃度で算出したもの
・(－)は, 当該工程水の中央値が, 定量下限値未満であるもの
・処理水は, 終沈流出水または放流水
・流入下水の中央値が定量下限値以上で, H10～H12を通して調査を行った物質について示す

また, 反応タンクの運転条件と内分泌攪乱化学物質の低減効果については, 反応タンクの水理的な滞留時間が長い方が高い減少率で安定する傾向がみられました。図－2にその例を示します。また, 反応タンク内の活性汚泥の滞留時間が長くなると同様の傾向を示しました。これらのことから, 窒素除去を行うための高度処理方式とするなど, 反応タンクの運転条件を変更することで内分泌攪乱化学物質の低減がさらに図られる可能性が示唆されました。



図－2　反応タンクの滞留時間と減少率の関係例

3) 汚泥処理工程における挙動

汚泥焼却工程における調査結果として, 脱水汚泥と焼却灰の濃度を表－3に示します。焼却灰においては殆どの検体で検出下限値未満となっており, また, 焼却排ガスについて, フタ

ル酸ジ-2-エチルヘキシルは定量下限値以上の濃度で確認されましたが，ノニルフェノール，ビスフェノールＡは検出下限値未満となりました。

表－３　汚泥処理工程における濃度

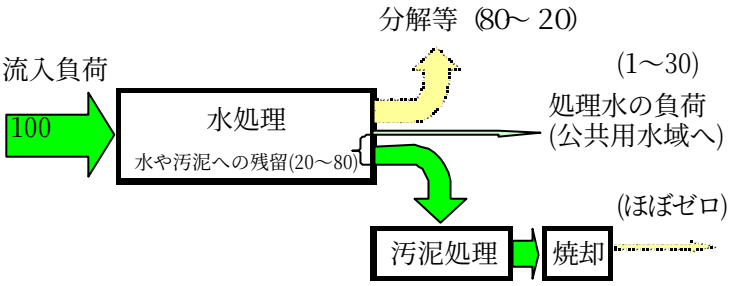
物質名	脱水汚泥(mg/kg-dry)			焼却灰(mg/kg-dry)			排ガス(μg/Nm³)	
	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合	範囲	割合
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ	tr(0.17)～210	6.0	21/23	n.d.～0.57	n.d.	1/19	全てn.d.	0/2
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙA	n.d.～1.2	tr(0.29)	7/23	全てn.d.	n.d.	0/19	全てn.d.	0/2
ﾌﾀﾙ酸ｼﾞ-2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	n.d.～170	97	17/18	全てn.d.	n.d.	0/16	0.1～0.6	2/2
ﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ	n.d.～tr(0.42)	n.d.	0/8	全てn.d.	n.d.	0/6	－	
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙｴﾄｷｼﾚｰﾄ (n=1～4)	n.d.～47	14	17/18	全てn.d.	n.d.	0/14	－	
(n≧5)	tr(0.3)～71	9.0	16/18	全てn.d.	n.d.	0/14	－	
17β-ｴｽﾄﾗｼﾞｵｰﾙ(ELISA法)	n.d.～0.062	tr(0.008)	4/18	全てn.d.	n.d.	0/16	－	

割合は，定量下限値以上の検体数／調査検体数
"－"は調査を実施していない物質

4)　下水処理場におけるマスバランス

下水処理場に流入した内分泌攪乱化学物質の負荷量の流れの概要を図－３に示します。

流入下水の負荷量を100とすると，放流水の負荷量は1～30程度に減少しています。また，発生汚泥（初沈汚泥，余剰汚泥）の負荷量は，フタル酸ジ-2-エチルヘキシルおよびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルについては 60～70 程度でしたが，ノニルフェノール，ビスフェノールA，ベンゾフェノン，ノニルフェノールエトキシレート，17β-エストラジオールについては 10～40 程度となっています。放流水の負荷量と汚泥の負荷量の合計は，物質によってその数値が異なりますが，20～80 と流入負荷よりも小さくなっており，下水処理場の中で内分泌攪乱化学物質の分解等が生じていることが考えられます。また，汚泥の焼却を行った後は，汚泥の負荷量は殆どゼロとなっています。ただし，ノニルフェノール，エストロゲンについては，後述のように下水処理場内で形態変化していることに留意する必要があります。

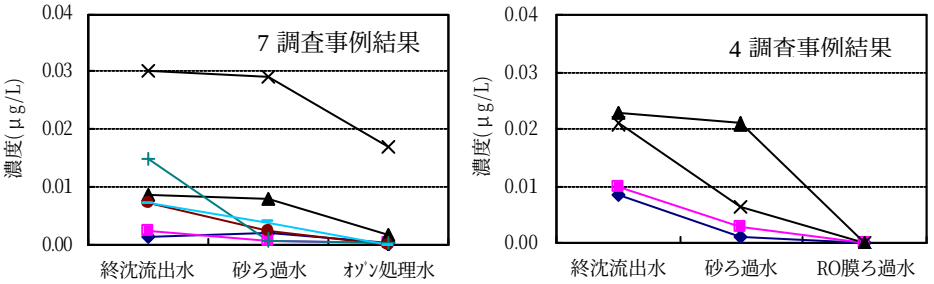


(標準活性汚泥法の11処理場のデータの中央値)

図－３　マスバランスの検討

5)　高度処理による低減効果

物理化学的な高度処理における内分泌攪乱化学物質の低減効果に関する調査を行った例として 17β-エストラジオール(ELISA法)についての結果を図－４に示します。10 処理場で調査を行った結果，オゾン処理法，活性炭吸着



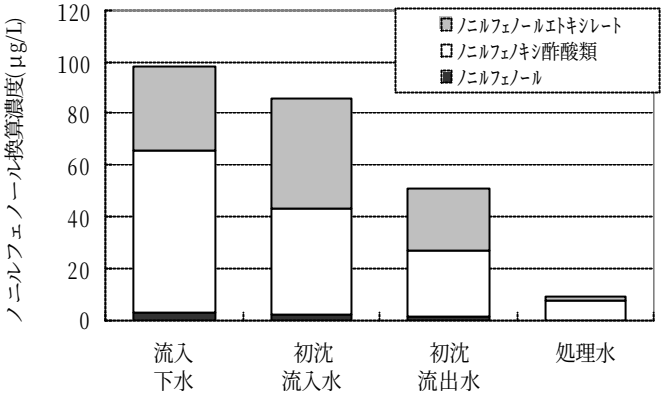
図－４　高度処理による調査例(17β-エストラジオール(ELISA 法))

法, RO 膜(逆浸透膜)[8]法等において, 濃度が大きく減少しており, 殆どの検体で検出下限値未満となっていることが確認されました。しかしながら, 一部の物質では, 濃度は低減するもののわずかに処理水中に残っている場合もありました。

6) 下水処理場における形態変化

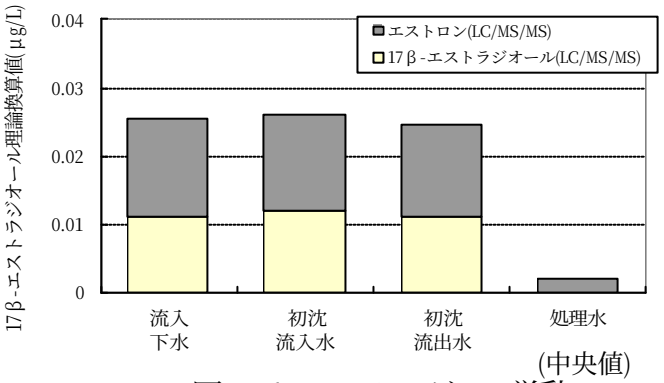
下水処理場の中において, 一部の物質は形態変化が生じていることが報告されています。平成 12 年度には, 下水処理場の中において, ノニルフェノール関連物質およびエストロゲンの形態変化についての検討を加えました。

水処理工程におけるノニルフェノール関連物質の挙動について, ノニルフェノール換算濃度[9]で示したものが図－5で, 総量として大きく低減していることが示されています。処理工程で物質の存在割合が変化しており, 下水処理場内での挙動の把握のためには, ノニルフェノール, ノニルフェノールエトキシレート, ノニルフェノキシ酢酸類を全体として捉える必要があることがわかります。また, ノニルフェノールとしてよりも, ノニルフェノールエトキシレートおよびノニルフェノキシ酢酸類の濃度が高く, 処理場内あるいは公共用水域での形態変化の可能性を考慮した検討が必要と考えられます。



(中央値)

図－５　ノニルフェノール関連物質の挙動



(中央値)

図－６　エストロゲンの挙動

同様に, エストロンおよび 17β-エストラジオールは相互に変化する物質であることから, 処理場内でも変化している可能性があります。そこで, 水処理工程におけるエストロゲンの挙動について, 17β-エストラジオールとエストロンについてエストロゲン作用の大きさで換算した 17β-エストラジオール理論換算値[10]について図－6に示しました。この結果エストロゲンの強さとしては大きく減少していることが示唆されます。また, 処理水に残存するエストロゲンとしては, 17β-エストラジオールよりもエストロンの割合が大きくなっており, 中央値では 17β-エストラジオールは検出下限値以下となっていました。

7) 下水処理場への流入源に関する検討

家庭系排水のみを処理する団地汚水処理場の流入下水において, ノニルフェノール, ビスフェノール A, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル, ノニルフェノ

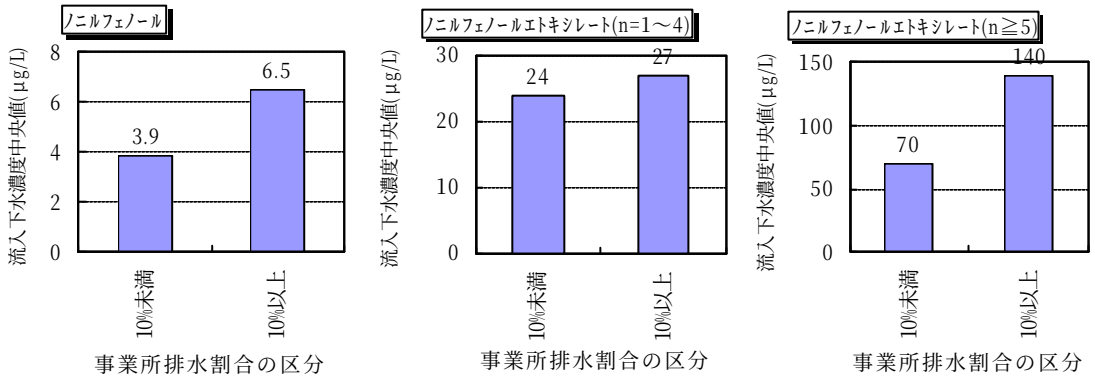
ールエトキシレート，17β-エストラジオールについて調査しました。この結果と，下水処理場の流入下水濃度とを比較したものを，表－4に示します。この結果，これらの物質は家庭系排水にも含まれていることが確認されました。

また，下水処理場の流入区域内の事業所等の排水割合と流入下水濃度についての検討を行いました。検討例として，図－7にノニルフェノールおよびその原因物質であるノニルフェノールエトキレートについて示しますが，これについては，事業所等の排水の割合が高い場合に，濃度が高くなる傾向がみられました。

表－4　家庭系排水と下水処理場流入水との濃度範囲の比較

単位（μg/L）

調査対象物質名	家庭系排水（団地汚水処理場：2ヶ所）		下水処理場流入下水（平成10～12年度結果）	
	範囲	中央値	範囲	中央値
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ	0.7～1.5	1.1	0.7～75	4.4
ﾋﾞｽﾌｪﾉｰﾙA	0.31～0.44	0.38	004～9.6	0.53
ﾌﾀﾙ酸ｼﾞ-2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	11～12	11	1.4～68	12
ｱｼﾞﾋﾟﾝ酸ｼﾞ-2-ｴﾁﾙﾍｷｼﾙ	0.07～0.09	0.08	n.d.～6.9	0.09
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙｴﾄｷｼﾚｰﾄ(n=1～4)	6.8～9.3	8.1	6.1～270	28
ﾉﾆﾙﾌｪﾉｰﾙｴﾄｷｼﾚｰﾄ(n≧5)	15～41	28	Tr(0.2)～810	81
17β-ｴｽﾄﾗｼﾞｵｰﾙ(ELISA法)	0.042～0.061	0.052	0.0091～0.094	0.042



図－7 事業所等の排水割合と流入下水の濃度

4. 将来における内分泌攪乱化学物質に関する対策について

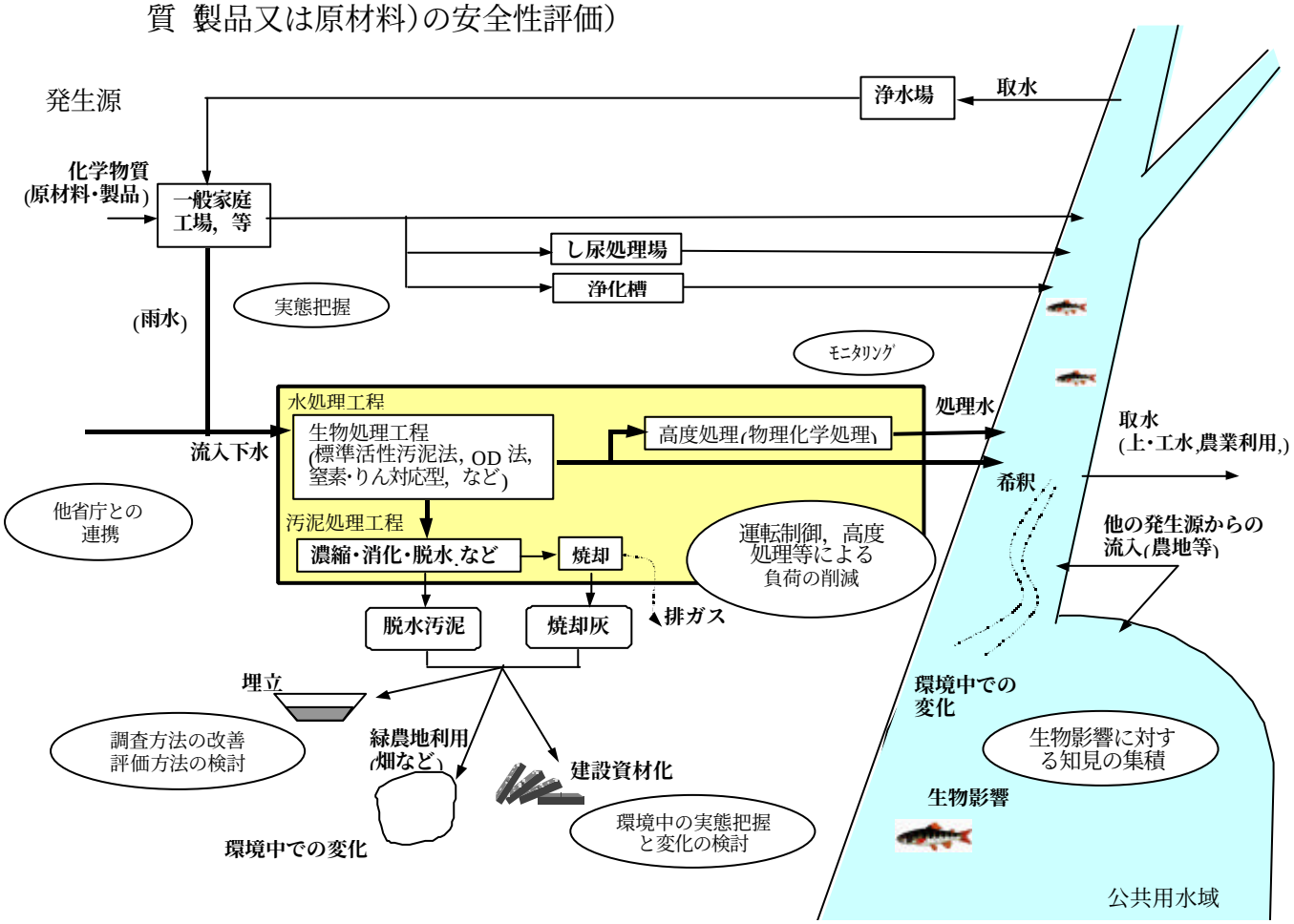
これまでの調査で，下水道では現時点でも，多くの内分泌攪乱化学物質を効果的に削減していることが明らかとなりました。反応タンクの滞留時間の長い生物学的窒素除去を目的とした高度処理方式などの下水処理の場合には減少率が高く安定していることや，物理化学的な高度処理によりさらに低減できていることが確認されました。しかしながら，わずかに残る内分泌攪乱化学物質やノニルフェノール関連物質およびエストロゲン等の環境での影響は現時点ではわかっていません。従って，今後の検討としては，より一層の現状把握に努め，既存の施設をより適切に運転管理することにより，水環境への排出負荷を一層効果的に低減していくことが考えられます。また，内分泌攪乱化学物質に関する研究調査の動向とその成果を把握し，

将来的に下水道への流入源での対策を検討する必要が生じた場合の参考とし，下水道での更なる対策の必要性についての検討を進めていくことが重要です。

今後，内分泌攪乱化学物質の生物影響等が明確になった段階で，下水処理場における対応や事業所排水の受け入れ基準強化などの対応を検討することが考えられます。引き続き，下水道における実態把握の継続や必要に応じて運転制御や高度処理の導入等による削減の検討を行い，さらに，技術開発，知見の収集，様々な施策を実施します。 そのため必要な体制や制度についても検討を進めます。

下水道における内分泌攪乱化学物質の取組方針および課題のイメージについて，図－8に示します。下水道における対策として検討を進めるべき主な事項は以下の通りです。

- 下水道における内分泌攪乱化学物質に関するモニタリング
- 下水処理場における運転制御，高度処理の導入等による負荷の低減に関する検討
- 下水処理区域にある流入源に関する実態把握
- 環境中における挙動の実態把握および内分泌攪乱化学物質の調査方法の改善，評価方法の検討
- 生物影響に関する知見の集積
- 他省庁や関係する研究機関，地方公共団体等との連携（例えば，使用の実態，化学物質（製品又は原材料）の安全性評価）



図－８　内分泌攪乱化学物質に関する下水道の取組方針と課題(イメージ図)

5. おわりに

下水処理場における内分泌攪乱化学物質に関するこのような大規模な実態調査は，世界的にも初めての試みであり，わが国の下水道における実態が概ね把握できたことは大きな成果と言えます。今後，内分泌攪乱化学物質の削減対策については，上記のような下水道での施策とともに他の施策(物質の使用削減や代替品の開発・利用，事業所等での低減策など)の効率的な連携が望まれます。なお，現段階では，生物影響や環境中での実態に関する知見が不充分であることや，対象化学物質の特定や分析上の課題もあることから，下水道の放流水が放流先に生息している生物へ与える影響の評価については今後とも検討が必要な課題として考えられます。

流域管理の観点から一体的に内分泌攪乱化学物質に関する対策を行っていくためにも，今後，関係省庁および関係研究機関や諸外国とも連携して，調査研究が積極的に進められることが必要です。

---

1) エストロゲン：女性ホルモン作用を持つ物質。

2) エチニルエストラジオール：合成女性ホルモンであり，医薬品として治療に用いられているほか，平成 11 年より市販が認可された低用量避妊薬の原料としても用いられている。

3) 抗体とは，細菌をはじめとした自分以外の物質が体内に入ったときにそれらを特異的に認識し，結合・排除するために体内に生ずるタンパク質で，免疫グロブリンとも呼ばれる。その抗体を形成・出現させる原因の物質を抗原という。ELISA 法は，抗原を厳密に認識できる抗体の能力を利用して，サンプル内に抗原(測定しようとする物質)の存在量をみる方法である。

4) LC/MS/MS：液体クロマトグラフ(LC)および質量計(MS)を結合した機器で，MS が 2 段階となっている。LC で各成分に分離し，MS で各成分の定性と特定の物質の高感度な計量を行う。

5) ELISA 法の特性上，構造が類似している物質が共存する場合に測定値が高くなる可能性が懸念されていることや，抗体や酵素が試料中の共存物質によって変性し，誤って定量する可能性もあり，測定値の信頼性について課題があった。しかしながら，平成 10 年度の調査着手時は，下水に適応する機器分析手法が確定しておらず，下水への適応性が確認された平成 12 年度に機器分析(LC/MS/MS 法)を追加した。

6) GC/MS：ガスクロマトグラフ(GC)および質量計(MS)を結合した機器。GC で各成分に分離し，MS で各成分の定性を行い，特定の物質を計量する。

7) ELISA 法については，5)で述べた特性により，測定値が高く示される可能性がある。

8) RO 膜：高度処理の方法の一つ。細孔サイズが 10^{-10}～10^{-9}m の膜を通過した水が処理水となる。すなわち，これより大きいサイズの物質は捕捉される。海水の淡水化などにも利用されている。

9) ノニルフェノールエトキシレートおよびノニルフェノキシ酢酸類が全てノニルフェノールに分解すると仮定した場合のノニルフェノール濃度として換算したノニルフェノール及びノニルフェノール関連物質の合計値。SPEED'98 で内分泌攪乱作用の疑いのある物質としてあげられているのはノニルフェノールのみであるが，ノニルフェノキシ関連物質は弱いエストロゲン作用を持つものがあると報告されており，ノニルフェノール関連物質も公共用水域でノニルフェノールを生成することも考えられる。

10) エストロン，17β-エストラジオール，エチニルエストラジオールをエストロゲン活性の強さを考慮して 17β-エストラジオール濃度に換算した値の合計値。活性の強さは，17βエストラジオール：1，エストロン：0.3，エチニルエストラジオール：0.5(土木研究所における研究成果より)として計算した。エストロンおよび 17β-エストラジオールは，相互に変化する物質であり，処理場内あるいは公共用水域で変化していることが考えられる。