

平成12年度

下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査

報告書(案)

平成13年3月

国土交通省 都市・地域整備局下水道部

はじめに

内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン¹⁾）問題について、人の健康や生態系への影響を未然に防止する観点から、国内外の多くの関係省庁や研究機関等は、科学的な解明のため、各種調査研究に着手している。

平成 10 年 5 月には、環境庁の内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 」が出され（平成 12 年 11 月に「2000 年 11 月版」発表）、内分泌攪乱作用が疑われている約 70 物質が提示されるとともに、内分泌攪乱化学物質を取り巻く様々な課題が提起された。

これを受け、国土交通省では平成 10 年度から水環境における実態把握の観点から、河川および下水道部局が連携した「流域水環境研究会²⁾」を設置して、全国 109 水系について実態調査を実施し、平成 11 年 3 月および平成 12 年 7 月に「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」を報告している。

また、国土交通省は、健全な水環境を保全・回復するうえで必要不可欠な社会基盤施設である下水道に関する調査を実施するため、平成 10 年度に「下水道における環境ホルモン対策検討委員会（委員長 松尾友矩・東洋大学教授）」を財団法人下水道新技術推進機構に設置した。本調査は、下水に適した分析手法の開発・検討および下水処理場の流入下水・放流水および処理工程における実態調査を、地方公共団体と共同で実施したものである。

平成 10 年度は 27 処理場、平成 11 年度に 38 処理場において実態調査を実施し、平成 11 年 6 月および平成 12 年 4 月に「下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告」としてとりまとめた。また、平成 11 年 6 月には、分析手法の開発・検討に関して「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル(案)」を、平成 12 年 4 月にはその改訂版である「下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(案)」を既に発表している。

実態調査は、平成 10 年度から 12 年度の 3 年間で、計 47 処理場において、内分泌攪乱作用が疑われる 25 化学物質および人畜由来ホルモン等を対象に 8 回の調査を行った。今般、3 年間の調査結果をとりまとめるものとした。

内分泌攪乱化学物質については、未だ科学的知見が不十分であり、生物に与える影響等、評価を行うことが困難な状況にある。しかし、これまでの調査によって、下水道における概ねの濃度レベルや下水処理場における低減効果が確認された。また、水処理工程においては、物質により低減率の差はあるが、最初沈殿池工程および反応タンクから最終沈殿

1) 「動物の生体内に取り込まれた場合に、本来、その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質(SPEED'98 による定義)」で、その作用に着目して「環境ホルモン」というよばれ方も定着している。

2) 平成 10 年 4 月、広く流域全体を視野に入れた取り組みと、水循環系における物質循環の管理が重要であり、様々な流域の水環境問題に関して検討を行うために設置された研究会。座長を楠田哲也(九州大学工学部教授)とし、学識者および行政者メンバーより構成される。

池の工程の両方で低減していることが確認され、砂ろ過、オゾン、活性炭、MF膜、RO膜等による高度処理を付加することにより、さらに低減していることが認められた。汚泥処理工程においては、焼却を行うことにより、調査を行った試料の多くが、内分泌攪乱化学物質は検出下限値未満まで低減していることが明らかとなった。

分析手法の検討については、平成10年度においては国土交通省(旧建設省)と東京都、川崎市、横浜市、名古屋市、京都市、大阪市、神戸市、財団法人下水道新技術推進機構、平成11年度にはさらに、埼玉県、滋賀県、大阪府、札幌市、仙台市、福岡市が加わり、共同研究により実施した。また、実態調査は、東京都、茨城県、埼玉県、滋賀県、京都府、大阪府、札幌市、仙台市、川崎市、横浜市、名古屋市、京都市、大阪市、神戸市、福岡市の15都府県市において実施した。

下水処理場における内分泌攪乱化学物質についてのこのような大規模な実態調査や、分析手法の検討は、世界的にも初めての試みであり、これらの調査結果は、貴重な資料である。本成果を、内分泌攪乱化学物質に関心を持つ全ての人々への情報提供を行うとともに、各界の関係各位において、研究の一助となることを期待し、報告するものである。

下水道における環境ホルモン対策検討委員会

委員長	松尾 友矩	東洋大学工学部環境建設学科 教授
委員	井口 泰泉	岡崎国立共同研究機構統合バイオサイエンスセンター 生命環境研究領域 教授
委員	藤田 正憲	大阪大学大学院 工学研究科環境工学専攻 教授
委員	眞柄 泰基	北海道大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻 教授
委員	松井 三郎	京都大学工学部附属 環境質制御研究センター 教授
委員	藤木 修	国土交通省都市・地域整備局下水道部下水道企画課 下水道事業調整官
委員	高島英二郎	国土交通省都市・地域整備局下水道部流域管理官付 流域下水道計画調整官
委員	高橋 正宏	国土交通省土木研究所下水道部 新下水処理研究官
委員	田中 宏明	国土交通省土木研究所下水道部 水質研究室長
委員	大嶋 吉雄	日本下水道事業団技術開発研修本部 技術開発部長
委員	串山宏太郎	東京都 下水道局技術開発担当部長
委員	木葉 佳成	大阪市 下水道局建設部長
旧委員	谷戸 善彦	建設省都市局下水道部下水道企画課下水道事業調整官
旧委員	栗原 秀人	建設省都市局下水道部下水道企画課下水道事業調整官
旧委員	松井 正樹	建設省都市局下水道部流域下水道課建設専門官
旧委員	堀江 信之	建設省都市局下水道部流域下水道課流域下水道計画調整官
旧委員	佐藤 和明	建設省土木研究所下水道部長
旧委員	酒井 憲司	建設省土木研究所下水道部新下水処理研究官
旧委員	中村 栄一	日本下水道事業団技術開発部長
旧委員	小山 隆紹	東京都下水道局計画部長
旧委員	前田 正博	東京都下水道局計画部技術開発担当部長
旧委員	赤井 仁孝	大阪市下水道局建設部長

事務局：財団法人 下水道新技術推進機構

(平成 13 年 3 月現在，旧委員は委嘱時の所属)

下水道における環境ホルモン対策検討幹事会

幹事長	田中 宏明	国土交通省土木研究所下水道部水質研究室長
幹事	内田 勉	国土交通省都市・地域整備局下水道部流域管理官付課長補佐
幹事	松田 尚之	国土交通省都市・地域整備局下水道部下水道企画課 下水道管理指導室資源利用係長
幹事	神宮 誠	国土交通省都市・地域整備局下水道部流域管理官付計画係長
幹事	鈴木 穰	国土交通省土木研究所下水道部三次処理研究室長
幹事	森田 弘昭	国土交通省土木研究所下水道部污泥研究室長
幹事	中沢 均	日本下水道事業団技術開発部総括主任研究員
幹事	岡田 和則	茨城県土木部都市局下水道課管理担当係長
幹事	原田 昭司	埼玉県 住宅都市部下水道課主幹
幹事	加藤 裕之	滋賀県琵琶湖環境部下水道計画課長
幹事	尾崎 恒一	札幌市下水道局施設部拓北処理場長
幹事	西村 孝彦	川崎市建設局下水道建設部技術開発・雨水貯留管担当主幹
幹事	岡本 文夫	横浜市下水道局管理部水質管理課長
幹事	鎌田 修	名古屋市上下水道局下水道本部施設管理部水質管理課長
幹事	土居 通治	京都市下水道局管路部計画課計画第二係長
幹事	弘田 正夫	福岡市 下水道局管理部水質管理課長
旧幹事	増田 隆司	建設省都市局下水道部下水道企画課課長補佐
旧幹事	筒井 誠二	建設省都市局下水道部下水道企画課係長
旧幹事	酒井 憲司	建設省都市局下水道部公共下水道課町村下水道対策官
旧幹事	松井 正樹	建設省都市局下水道部流域下水道課建設専門官
旧幹事	加藤 裕之	建設省都市局下水道部流域下水道課課長補佐
旧幹事	岡本誠一郎	建設省都市局下水道部公共下水道課課長補佐
旧幹事	仲村 学	建設省都市局下水道部流域下水道課係長
旧幹事	尾崎 正明	建設省土木研究所下水道部污泥研究室長
旧幹事	小森 行也	建設省土木研究所下水道部水質研究室主任研究員
旧幹事	落 修一	建設省土木研究所下水道部污泥研究室主任研究員
旧幹事	村上 孝雄	日本下水道事業団技術開発部技術開発課長
旧幹事	弓倉 純一	日本下水道事業団技術開発部総括主任研究員
旧幹事	三羽 宏明	日本下水道事業団技術開発部総括主任研究員
旧幹事	石井 実	日本下水道事業団技術開発部主任研究員
旧幹事	佐伯 謹吾	東京都下水道局計画部総合計画課長
旧幹事	浦山 斉	東京都下水道局計画部技術開発課長
旧幹事	中里 卓治	東京都下水道局流域下水道本部技術部施設管理課長

旧幹事	山中 信義	東京都下水道局計画部技術開発課長
旧幹事	榊原 隆	滋賀県琵琶湖環境部下水道計画課長
旧幹事	高島英二郎	京都府土木建築部下水道課長
旧幹事	加賀山 守	大阪府土木部下水道課主幹
旧幹事	大屋 弘一	大阪府土木部下水道課主幹
旧幹事	渡辺 正彦	仙台市下水道局施設部水質管理センター所長
旧幹事	小田川國男	川崎市建設局下水道建設部技術開発雨水貯留担当主幹
旧幹事	亀山 建一	横浜市下水道局管理部水質管理課長
旧幹事	才木 孝	名古屋市下水道局施設管理部水質管理課長
旧幹事	鈴木 秀男	京都市下水道局管路部計画課長補佐
旧幹事	古川 清	大阪市下水道局管理部水質管理課長
旧幹事	能勢 元昭	神戸市建設局下水道河川部計画課水質計画担当課長

事務局：財団法人 下水道新技術推進機構

(平成 13 年 3 月現在，旧幹事は委嘱時の所属)

目次

1 .調査の目的	1
1-1 .下水道における内分泌化学物質を取り巻く課題	1
1-2 .下水道における調査の目的	2
2 .調査概要	3
2-1 .調査スケジュール	3
2-2 .調査の概要	3
(1) 調査対象処理場	3
(2) 調査対象物質	4
(3) 調査項目	7
3 .調査方法	8
3-1 .分析手法の開発・検討	8
3-2 .実態調査方法	9
(1) 試料採取方法	9
(2) 試料採取箇所	9
(3) 分析方法	10
3-3 .精度管理	14
(1) 精度管理方法	14
(2) 精度管理結果	15
3-4 .測定値の表記	16
3-5 .実施機関	16
4 .調査結果	17
4-1 .下水処理場の流入下水および処理水の濃度の実態	17
4-2 .下水処理場における低減効果	23
4-3 .下水処理場における各物質の挙動	25
(1) 水処理工程における挙動	25
(2) 汚泥処理工程における挙動	30
(3) 下水処理場におけるマスバランス	34
4-4 .高度処理による低減効果	39

(1) 高度処理における挙動	39
(2) 高度処理の効果	46
4-5 .下水処理場における形態変化の把握	48
(1) ノニルフェノール関連物質の挙動の把握	48
(2) エストロゲンの測定方法の検討	50
(3) エストロゲンの挙動の把握	51
4-6 .内分泌攪乱化学物質の流入経路に関する検討	53
(1) 家庭系排水の実態	53
(2) 流入区域の特性と関連	53
5 .まとめおよび今後の課題	57
5-1 .本調査のまとめ	57
(1) 下水処理場の流入下水および処理水の濃度	57
(2) 下水処理場における各物質の挙動	58
(3) 高度処理による低減効果	60
(4) 下水処理場における形態把握	60
(5) 下水処理場への流入経路に関する検討	60
(6) 下水道での取り組み優先物質の検討	60
5-2 .本調査結果における課題と留意事項	61
5-3 .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	62
5-4 .対策検討にあたっての課題	65

参考資料

参考資料 - 1 内分泌攪乱化学物質を取り巻く状況の整理	参考-1
参考資料 - 2 分析手法の開発検討	参考-3
参考資料 - 3 ノニルフェノキシ酢酸類の分析方法について	参考-10
参考資料 - 4 調査対象処理場	参考-12
参考資料 - 5 下水道で優先的に取り組むべき物質の検討	参考-13
参考資料 - 6 用語解説	参考-15

1. 調査の目的

1-1. 下水道における内分泌攪乱化学物質を取り巻く課題

下水道の役割として、従来の生活環境の改善、浸水の防除、水質汚濁の防止に加え、流域全体をとらえた水環境の保全がこれまで以上に重要となりつつある。具体的な問題として、下水道においては、栄養塩類や都市のノンポイント汚濁源が水環境へ与える影響を軽減するとともに、クリプトスポリジウムや O-157 等の病原性微生物や、有機塩素化合物等の微量有害物質への削減等にも、一層貢献するという新たな役割の展開が求められてきている。

内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）問題について、人の健康や生態系への影響を未然に防止する観点から、国内外の多くの関係省庁や研究機関が、科学的な解明のために各種の調査研究に着手している。

平成 10 年 5 月には、「環境庁の内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - 」が出され、内分泌攪乱作用が疑われている約 70 物質³⁾が提示されるとともに、これを取り巻く様々な課題が提起された。さらに、平成 12 年には、「2000 年 11 月版」として改定され、取組状況と今後の対応方針として、環境中での検出状況、野生生物等への影響に係る実態調査の推進、試験研究および技術開発の推進、環境リスク評価、環境リスク管理および情報提供の推進、国際的なネットワーク強化のための努力、が示されている。

内分泌攪乱化学物質は様々な経路で環境中に排出されていると考えられるが、下水処理場へどのような物質がどの程度流入し、処理水として放流されているのか、また、処理過程においてどのような挙動を示すのか等、その実態については平成 10 年度当時は不明な点が多い状況であった。

一方、環境中あるいは下水処理場からの内分泌攪乱化学物質が、生物等にどのような影響を与えるのかについては、現段階では調査研究が進められているところであり、依然明らかにし得る知見が充分ではない。このため、今後の関係省庁および研究機関や諸外国の調査研究が、積極的に進められることが望まれている。

下水道における内分泌攪乱化学物質についての状況を把握し、水環境における実態を明らかにすることにより、これらの研究の基礎資料として活用されることが期待される。今後、環境中における挙動の解明や、どの程度の濃度あるいは暴露で生物に影響を与えるかについて明らかになれば、必要に応じ下水道においても内分泌攪乱化学物質の低減

³⁾ 内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質について、1998 年 5 月版では、「67 物質」として提示されていたが、2000 年 11 月版では内 2 物質が削除され、「約 70 物質」との表現に変更されている。

対策等を立案することが求められることも考えられる。このため、下水道への流入の実態や処理工程等における挙動を調査することが必要であった。

1-2. 下水道における調査の目的

下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査(以下、「本調査」といふ)は、内分泌攪乱化学物質の下水処理場内における挙動を把握し、今後の対策検討に資することを目的とし、平成10年度から平成12年度にわたり、下記の内容についての調査・検討を実施した。

- 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実態把握
- 3) 下水処理場内の水処理工程および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

2. 調査概要

2-1. 調査スケジュール

本調査は、図 2-1 に示すスケジュールで実施した。平成 10 年度から平成 11 年度に分析手法に関する開発・検討を行い、平成 10 年度から平成 12 年度に下水処理場における実態調査を実施した。また、平成 12 年度は、3 年間の計 47 処理場における調査の全体的なとりまとめも行った。

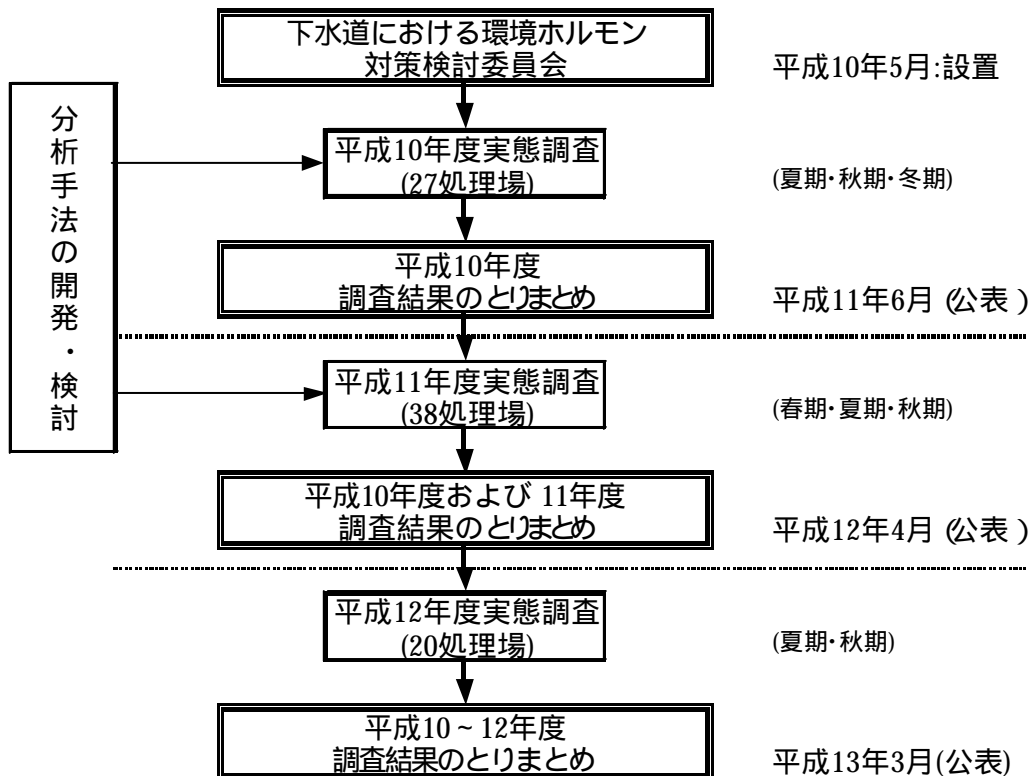


図 2-1 下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査スケジュール

2-2. 調査の概要

(1) 調査対象処理場

平成 10 年度から平成 12 年度の各年度において対象とした下水処理場の箇所数は表 2-1 のとおりであり、平成 10 年度に 27 処理場、平成 11 年度に 38 処理場、平成 12 年度に 20 処理場において実態調査を実施した。調査対象処理場は 3 年間で計 47 処理場である。

本調査と併行して国土交通省に設置された「流域水環境研究会」においては、平成 10 年度より、全国 109 水系で内分泌攪乱化学物質に関する実態調査（以下、「河川調査」という）を実施している。本調査の一部は、河川調査と連携したものであり、多摩川水系、淀川水系に関連した下水処理場の流入下水、放流水について実態を調査した。

表 2-1 調査対象とした下水処理場の箇所数

調査期	平成 10 年度	平成 11 年度	平成 12 年度
春期調査		3 処理場	-
夏期調査	10 処理場	35 処理場	10 処理場
秋期調査	20 処理場	31 処理場	20 処理場
冬期調査	19 処理場		-
全 体	27 処理場	38 処理場	20 処理場
3 年間全体	47 処理場		

注:同一処理場において複数回の調査を実施している場合も多く、処理場数の合計値は、「全体」および「3 年間全体」の処理場数と合致しない。

(2) 調査対象物質

各年度の調査において、調査対象とした物質を表 2-2 に示す。調査対象処理場および調査時期により対象項目は異なっているが、表中には主な対象項目のパターンを記している。

【平成 10 年度調査】

平成 10 年度は、夏期・秋期・冬期の 3 回の実態調査を実施した。調査対象物質は、夏期調査においては、河川調査と同一とした。秋期調査においては、SPEED'98 に提示されている内分泌攪乱作用の疑いのある物質のうち、生活排水または工場排水に含まれると考えられる物質の中から、年間生産量や環境中での検出状況等を勘案し 25 化学物質を設定した。また、関連物質として、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⁴⁾および人畜由来ホルモンの 17 -エストラジオール⁵⁾も調査対象物質とした。冬期調査では、秋期調査の結果、定量下限値以上の濃度で確認された割合の高い物質を中心に、調査対象物質を設定した。

【平成 11 年度調査】

平成 11 年度は、春期・夏期・秋期の 3 回の実態調査を実施した。調査対象物質は、平

4) 非イオン界面活性剤の一種で我が国では年間約 4 万トンが主に工業用として用いられている。この分解生成物であるノニルフェノールについて、内分泌攪乱作用の疑いが持たれており、下水処理場内において分解し、ノニルフェノールに変化する可能性があることから、調査対象とした。

5) 人畜由来ホルモンには様々な作用を持つものがあり体内において必要に応じて生成されている。本調査においては、環境中での影響が懸念されている女性ホルモン（エストロゲン）についても実態把握を行うものとし、エストロゲンとして作用が最も強い物質（17 -エストラジオール）を対象とした。ヒトを含む動物の体内で生成される物質であり、年齢や性別等により生成し対外へ排出する量は異なる。

成 10 年度調査結果より,流入下水において定量下限値以上の濃度で確認されたものを考慮して,内分泌攪乱作用の疑いのある 11 化学物質および関連物質を調査対象物質とした。対象処理場の調査実績や調査内容によって,対象とする物質を設定した。

【平成 12 年度調査】

平成 12 年度は,夏期・秋期の 2 回の実態調査を実施した。調査対象物質は,過年度の調査結果より,処理水(終沈流出水および放流水)において定量下限値以上で確認された割合やその濃度を勘案し,ノニルフェノール,ビスフェノールA,フタル酸ジ2-エチルヘキシルの3化学物質を抽出し,全ての調査地点において測定を行った。また,以下の物質については,対象処理場の調査実績や調査内容によって調査の対象とした。

ベンゾフェノン :過年度の調査結果より,処理水における濃度は低いものの,水処理工程において減少する割合が,他の化学物質と異なる挙動を示した物質
ノニルフェノール関連物質 :過年度に対象とした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に加え,その分解過程で生成される物質であるノニルフェノキシ酢酸類⁶⁾

人畜由来ホルモン :過年度に対象とした ELISA 法⁷⁾による 17 β -エストラジオールに加え,機器分析(LC/MS/MS 法)によるエストロン⁸⁾,17 β -エストラジオール,エチニルエストラジオール⁹⁾

また,本調査では,一般項目として,水試料においては COD,TOC,SS を,汚泥試料においては TS,VTS を分析した。一般項目については,採取した試料が通常の濃度の範囲であることを確認するための参考とした。

⁶⁾ ノニルフェノールエトキシレートからノニルフェノールへの分解過程で生成される物質であり,この段階で下水処理場から排出された場合は,公共用水域でノニルフェノールまで分解されると考えられることや,若干のエストロゲン作用を持つとの報告もされている物質であり,調査対象物質として追加した。

⁷⁾ Enzyme-linked Immunosorbent Assay(酵素標識による固相免疫測定法)のことであり,微量物質を抗原抗体反応を利用して高感度で検出・定量する方法であり,バイオアッセイの一種。

⁸⁾ 動物のエストロゲンの主要なものとして,エストロン(E1),エストラジオール(E2),エストリオール(E3)の3種がよく知られている。エストロゲン作用としては E2 が最も強いが,E1 と E2 は相互に形態が変化する物質であること,存在比としては E1 が多いことが考えられたため,調査対象として追加した。

⁹⁾ 合成エストロゲンであり,低用量避妊薬の原料として用いられている。イギリスにおいて生態影響の懸念物質として挙げられていること,我が国でも生活様式等の変化から,今後留意すべき物質であると推測され,調査対象として追加した。

表 2-2 下水処理場調査の主要調査対象物質一覧

主な用途	物質名	平成 10 年度	平成 11 年度	平成 12 年度
内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質				
界面活性剤原料 油溶性フェノール樹脂 の原料	4-t-ブチルフェノール			
	4-n-ヘキシルフェノール			
	4-n-オキシルフェノール			
	4-ヘプチルフェノール			
	4-n-オクチルフェノール			
	4-t-オクチルフェノール			
	ニルフェノール			
ホリカーホネート樹脂 エポキシ樹脂の原料	ビスフェノール A			
染料中間体	2,4-ジクロロフェノール			
プラスチックの可塑剤	フタル酸ジエチル (DEP)			
	フタル酸ジプロピル (DppP)			
	フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)			
	フタル酸ジヘキシル (DHP)			
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)			
	フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)			
	フタル酸ブチルヘキシル (BBP)			
	非意図的生成物(コルター ル処理や自動車排ガス等)	ベンゾ(a)ピレン		
プラスチック可塑剤	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル			
染料等の原料	4-ニトロトルエン			
医薬品合成原料	ベンゾフェノン			
プラスチック原料, 樹脂原料	スチレンの2 および 3 量体 ¹⁾			
合成中間体, 液晶製造用	n-ブチルベンゼン			
防炎剤, プラスチック 被覆剤	ホリ臭化ビフェニール類(PBBs) ²⁾			
有機塩素化合物 製造時生成	オクタクロスチレン			
関連物質(ニルフェノールの原因物質および人畜由来ホルモン)				
ニルフェノールの原因物質	ニルフェノールエチシレート ³⁾			
	ニルフェノキシ酢酸類 ⁴⁾			
人畜由来ホルモン	17 -イストラジオール ⁵⁾			
	エストロン			
	エチルイストラジオール			

注)調査対象処理場および調査時期により、対象項目が異なるが、表中では主たる項目を示した。

- 平成 10 年度夏期調査時点では分析に必要となるスチレンの 2 および 3 量体の標準物質が入手できなかったため、内分泌攪乱化学物質ではないが、関連物質としてスチレンモノマーの測定を行った。スチレンの 2 および 3 量体については、平成 10 年秋期は、2 量体の 1,3-ジフェニルプロパン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、cis-1,2-ジフェニルシクロブタン、trans-1,2-ジフェニルシクロブタン、3 量体の 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンを測定した。平成 10 年冬期以降は、3 量体の 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリンを測定した。
- ホリ臭化ビフェニール類については、209 の異性体があるが、本調査では標準物質の入手が可能であった 19 形態を測定した。
- ニルフェノールエチシレートは「ホリ臭化ビフェニルニルフェニルエーテル」あるいは「ホリエチレングリコールニルフェニルエーテル」などともいう。本調査では、側鎖であるエチルオキサイド (EO) の付加数(n)が、(n=1~4)および(n=5)の 2 区分について測定した。
- ニルフェノキシ酢酸類については、ニルフェノキシ酢酸 (NP1EC)、ニルフェノールモノエチル酢酸 (NP2EC)、ニルフェノールジエチル酢酸(NP3EC)の 3 形態を測定した。
- 平成 10~11 年度は、ELISA 法による 17 -イストラジオールの測定を行った。平成 12 年度は ELISA 法測定に加え、LC/MS/MS 法による測定を追加した。

③) 調査項目

平成 10 年度から平成 12 年度における調査は、下水道における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査および下水道における対策検討について行った。調査内容について以下に示す。

【下水道における内分泌攪乱化学物質に関する実態調査】

実態調査に関しては、～ の項目についての調査・検討を行った。

下水の特性を考慮した分析手法の開発・検討

- ・ 実態調査の実施に先立ち、平成 10 年度および平成 11 年度において、下水道における調査を実施する場合の分析手法の開発・検討を実施した。

下水処理場の流入下水および処理水の濃度の実態

- ・ 平成 10 年度から平成 12 年度において、流入下水および処理水における濃度の実態把握を行った。

下水処理場における各物質の挙動

- ・ 平成 10 年度は水処理工程における各物質の挙動の把握を行った。平成 11 年度はデータを蓄積するとともに、汚泥処理工程における挙動の把握を行った。
- ・ 平成 12 年度は、水処理・汚泥処理工程における挙動の把握のため、データの蓄積を行うとともに、調査対象物質の追加、生物処理工程の運転条件と低減効果の関係や下水処理プロセスにおけるマスバランス、下水処理場への流入経路に関する検討を行った。

高度処理¹⁰⁾による低減効果

- ・ 平成 11 年度および平成 12 年度において、生物処理工程の後段に付加する物理化学処理である高度処理について、調査対象物質の挙動を実態調査により把握し、高度処理の低減効果について検討を行った。
- ・ 調査の対象処理方式は、急速砂ろ過法、オゾン酸化法、活性炭吸着法、精密膜ろ過法、逆浸透膜法(以下、それぞれ「砂ろ過、オゾン、活性炭、MF 膜、RO 膜」という)とした。

【下水道における対策検討】

内分泌攪乱化学物質の環境中に存在する濃度の実態や生物影響等について、最近の国内外における調査研究の動向や調査研究成果等の資料を収集・整理した。また、平成 10 年度から平成 12 年度の 3 年間にわたる調査結果を総括し、今後、下水道においての対策検討や、必要に応じた低減対策の立案が求められる場合の対応について検討を行った。

¹⁰⁾ 高度処理は、窒素・りん除去を目的とした生物学的な高度処理と生物処理工程の後段に付加する物理化学処理とに大別できる。本報告においては、「高度処理」は物理化学的な高度処理を指すものとする。

3. 調査方法

3-1. 分析手法の開発・検討

下水試料は、環境水に比べ、夾雑物や有機物等の濃度が高く、測定に際して大きな妨害となることが懸念されたため、下水道における調査に適用できる分析手法を開発・検討した。

本調査では、夾雑物等を多く含む下水試料中の微量(10億分の1あるいはそれ以下のレベル)濃度を測定するため、試料中の目的物質を抽出・濃縮・グリーンアップする前処理方法の選定が、分析精度を得るために特に重要であった。分析手法の評価については、実試料における添加回収率¹¹⁾が設定した目標を満足することを確認するとともに、下水試料の特性や妨害物質の影響を考慮した検出下限値¹²⁾・定量下限値¹³⁾を設定し、実試料およびブランク操作の繰り返し測定から、検出下限値・定量下限値の評価を行った。分析手法の開発・検討についての方法および結果の概要については、参考資料-2に示している。

また、調査の対象となる物質の試料中の濃度は極めて低く、分析操作も難しいことから、測定値の信頼性を高めるため、分析時に行うべき精度管理方法についても整理を行った。

平成10年度成果として、下水道の水試料について、調査および分析方法(試料の採取方法および精度管理方法を含む)のとりまとめを行い、「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル(案)(平成11年6月)」を策定した。平成11年度においても引き続き検討を行い、汚泥試料についての分析を含めた改訂版として、「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)(以下「マニュアル」という)」としてとりまとめた。

平成12年度において新たに調査対象として追加した物質については、既往の文献等による分析手法に準じて検討し、実試料による妥当性を確認の上で調査に摘要するものとした。平成12年度の追加物質および検討については、概要を以下に示す。

ノニルフェノキシ酢酸類

既往の文献を参考に大阪大学において検討されている方法に準じるものとした。

11) 精製水や実試料に目的物質の標準液を既知濃度添加したのち、その濃度を実際に測定し、測定された濃度(A)が添加した濃度(B)に対して、どの程度の割合であったかを確認する試験により求める(計算式:回収率(%) = $A / B \times 100$)。

12) 測定しようとする物質の存在が確認できる最低の量。測定操作において、ブランク値か目的物質濃度かを区別することのできる最低濃度のこと。

13) 濃度を正確に示すことができる最低の量。検出下限値と定量下限値の間の濃度は、目的物質が存在することは確認できるものの、その濃度を正確に定量表現することが難しいという意味を持つ。

実試料における妥当性の確認試験結果は、参考資料-3 に示す。

LC/MS/MS 法 17 -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

既往の文献等を参考に、土木研究所において下水に適した分析手法の検討がなされており、そこで開発された方法を適用した。

3-2. 実態調査方法

(1) 試料採取方法

調査対象物質は、可塑剤、界面活性剤など、環境中で一般に確認される物質であるため、試料の採取にあたっては、周辺環境からのコンタミネーション¹⁴⁾を受けないように細心の注意を払った。

試料採取に用いた試料ビン、器具等については、合成樹脂のビン、バケツ、ロート等を用いず、全てガラス製、ステンレス製のものを用い、試料ビン等は十分洗浄するとともに、試料採取現場においても全て十分な共洗いを行った後に使用した。

試料の採取は、対象とする下水処理場毎に水処理系、汚泥処理系の各工程試料を対象に行った。採取方法は、平成 10 年度はスポット採水とし、平成 11 年度および平成 12 年度は基本的にコンポジット採水（一部はスポット採水）を行い、極力平均的な濃度の把握を行うものとした。コンポジット採水は、原則として、3 時間毎 24 時間のコンポジットあるいは昼間の 2 時間毎のコンポジットとしている。

試料の採取量は、マニュアルに示すとおりとし、分析に供する試料量の 2 倍を確保できる量とした。すなわち、分析対象物質毎に、水試料では 1000mL × 2 本、汚泥試料では 500mL × 2 本を原則としている。分析に供する試料量については、表 3-1 ~ 表 3-3 に示すとおりである。

(2) 試料採取箇所

流入下水は最初沈殿池、反応タンク、最終沈殿池、消毒の工程を経た後に放流される。一方、処理過程において発生する初沈汚泥や余剰汚泥は、濃縮、脱水、焼却等の汚泥処理工程を経て処理される。処理場によっては、汚泥の減容化を目的とした消化工程や減量化や有効利用を目的とした焼却工程を有する場合もある。

試料の採取は、各下水処理場における調査の目的および内容を勘案し、図 3-1 に示す採取箇所より選択し、調査を実施した。なお、調査を実施した対象下水処理場は、参考資料-4 に提示している。

¹⁴⁾ 「汚染」のことで「コンタミ」ともいう。分析操作過程で、目的物質が大气、機材、試薬等から混入し、汚染される。この場合、目的物質が汚染された分、測定値に上乘せされるために、試料に存在している以上の濃度で検出される。

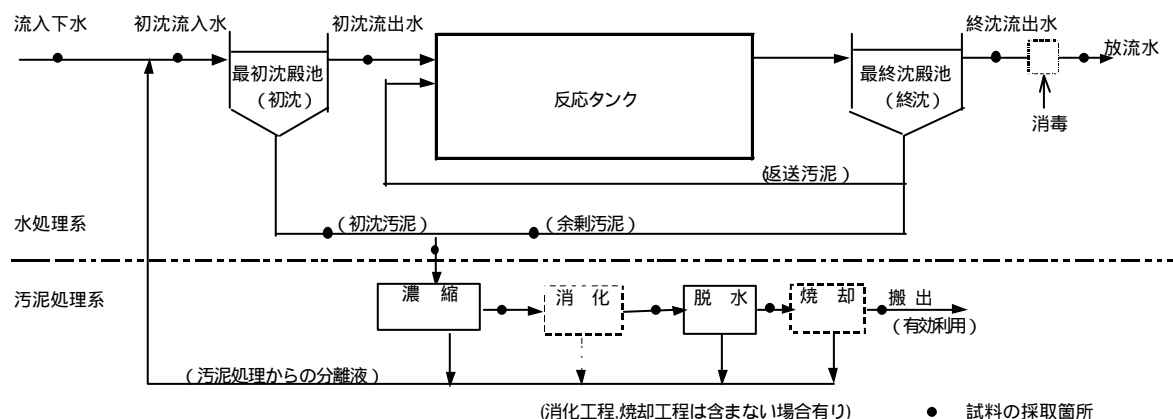


図 3-1 下水処理場の処理工程の一例および試料採取箇所

(3) 分析方法

採取試料の分析方法および分析における検出下限値，定量下限値については，原則としてマニュアルに示す方法に従った。平成 12 年度に新たに追加した物質についての分析方法はマニュアルには提示されておらず，既往の文献等を参考とした。また，排ガスの分析については，「化学物質分析法開発調査報告書（環境庁）」に準じた。

本調査に採用した分析方法の概要および検出下限値，定量下限値を表 3-1～表 3-3 に示す。汚泥試料については，汚泥処理工程毎に含水率が大きく変化していることを考慮して，含水率の影響を受けない乾燥重量当たりの固形物中の濃度として表記している。

表 3-1 水試料の分析手法の概要(マニュアル提示物質)

調査対象物質	分析方法の概要	検水量 mL	検出 下限値 μg/L	定量 下限値 μg/L
アルキルフェノール類 4- <i>t</i> -ブチルフェノール 4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール 4- <i>n</i> -オクチルフェノール 4- <i>n</i> -デシルフェノール 4- <i>t</i> -オクチルフェノール 4- <i>n</i> -オクチルフェノール ニルフェノール	ガラス繊維ろ紙でろ過し,残渣は超音波抽出(アセトン)してろ液に加える。溶媒(シクロロメタン)抽出後,シカゲルカラムクリアップ(溶出溶媒:シクロロメタン),脱水・濃縮してGC/MS-SIMで測定し,内部標準(IS)法で定量する。	1000	0.1	0.3
ビスフェノール A 2,4-ジクロロフェノール	ガラス繊維ろ紙でろ過し,残渣は超音波抽出(アセトン)してろ液に加える。溶媒(シクロロメタン)抽出後,シカゲルカラムクリアップ(溶出溶媒:アセトン),濃縮・トリメチルシリル(TMS)誘導体化してGC/MS-SIMで測定し,IS法で定量する。	1000	0.01 0.02	0.03 0.06
フタル酸エステル類 フタル酸ジエチル フタル酸ジプロピル フタル酸シ- <i>n</i> -ブチル フタル酸シ-ペンチル フタル酸シ-ヘキシル フタル酸シ-2-エチルヘキシル フタル酸シ-シクロヘキシル フタル酸ブチルペンチル	溶媒(ヘキサン)で振とう2回抽出後,フロリシカラムクリアップ,窒素気流で濃縮・脱水してGC/MS-SIMで測定し,サロゲート法で定量する。	100	0.2	0.6
ベンゾ(a)ピレン アジピン酸シ-2-エチルヘキシル ベンゾフェノン 4-ニコトリン スチレンの2及び3量体	ガラス繊維ろ紙でろ過し,残渣は超音波抽出(アセトン)してろ液に加える。塩化ナトリウムを加えて溶媒(ヘキサン)抽出後,シカゲルカラムクリアップ(溶出溶媒:アセトン:ヘキサン=5:95),脱水・濃縮してGC/MS-SIMで測定し,IS法で定量する。アジピン酸シ-2-エチルヘキシルはサロゲート法で定量。	1000	0.01	0.03
<i>n</i> -ブチルベンゼン	ヘッドスペース法を用い(試料をバイアル瓶にとり,密栓して混和後,一定温度で保持し対象物質を気液平衡状態とし,気相の一部を)GC/MS-SIMで測定し,IS法で定量する。	10	0.1	0.3
オクタクロスチレン ホリ臭化ビフェニル類	ガラス繊維ろ紙でろ過し,残渣は超音波抽出(アセトン)してろ液に加える。溶媒(ヘキサン)抽出後,脱水・濃縮してGC/MS-SIMで測定し,IS法で定量する。	1000	0.03	0.09
ニルフェノールエトキシレート (<i>n</i> =1~4) (<i>n</i> =5)	ガラス繊維ろ紙でろ過し,残渣は超音波抽出(アセトン)してろ液に加える。固相抽出後,溶媒転溶・シカゲルカラムで分画して濃縮後,HPLCで測定する。	1000	0.2	0.6
17-イストラジオール	ガラス繊維ろ紙でろ過し,残渣は超音波抽出(メタノール)してろ液に加える。ジメチルスルホキシド(DMSO)転溶し,ELISA法(酵素複合体試料および抗体を添加して培養後,基質と反応液を添加して静置し,反応停止液を添加したのち吸光度で判定)で測定する。	1000	0.0002	0.0006

本調査では,Assay Designs社製のELISAキットを使用

表 3-2 汚泥試料の分析手法の概要(マニュアル提示物質)

調査対象物質	分析方法の概要	試料量 g(湿重)	定量 下限値 mg/kg-dry	定量 下限値 mg/kg-dry
アルキルフェノール類 4-t-ブチルフェノール 4-n-ヘンチルフェノール 4-n-ヘキシルフェノール 4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール ニルフェノール	メタノールを用いて加熱還流後,精製水に加えて固相抽出,脱水・濃縮・シリカゲルカラムクリアップ(ニルフェノールイトキシレートと分画)し,ヘキサンで定容して濃縮後 GC/MS-SIM で測定し,IS 法で定量する。	20	0.15	0.5
ビスフェノール A 2,4-ジクロロフェノール	超音波抽出(アセトン)後,塩化ナトリウム溶液を加えて溶媒(シクロヘキサン)抽出,脱水・濃縮・シリカゲルカラムクリアップ後,TMS 誘導体化して,GC/MS-SIM で測定し,IS 法で定量する。	20	0.15	0.5
フタル酸エステル類 フタル酸ジエチル フタル酸ジプロピル フタル酸ジ-n-ブチル フタル酸ジヘンチル フタル酸ジヘキシル フタル酸ジ-2-エチルヘキシル フタル酸ジシクロヘキシル フタル酸ブチルヘンチル アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	超音波抽出(アセトン)後,脱水・濃縮・GPC クリアップして,濃縮後 GC/MS-SIM で測定し,サロゲート法で定量する。	20	0.3 (DEHP : 1.5)	1 (DEHP : 5)
ヘンソフェノン	超音波抽出(アセトン)後,塩化ナトリウム溶液を加えてヘキサン抽出後,脱水・濃縮・シリカゲルカラムクリアップして,濃縮後 GC/MS-SIM で測定し,IS 法で定量する。	20	0.15	0.5
スチレンの 2 および 3 量体	1M KOH-エタノールで加熱還流後,塩化ナトリウム溶液を加えてヘキサン抽出後,脱水・濃縮・シリカゲルカラムクリアップして,濃縮後 GC/MS-SIM で測定し,IS 法で定量する。	20	0.15	0.5
ニルフェノールイトキシレート (n=1~4) (n=5)	メタノールを用いて加熱還流後,精製水に加えて固相抽出,脱水・濃縮・シリカゲルカラムクリアップ(アルキルフェノール類と分画)し,濃縮,HPLC で測定する。	20	n=1~4 : 1 n=5 : 0.3	n=1~4 : 3 n=5 : 1
17-β-イストラジオール	メタノール-酢酸緩衝液で抽出後,濃縮し精製水を加え固相抽出した後,DMSO 転溶後,ELISA 法で測定する。	20	0.015	0.05

本調査では,Assay Designs 社製の ELISA キットを使用
DEHP :フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

表 3-3 マニュアルに記載されていない項目の分析方法の概要

物質名	試料	分析方法の概要	試料量	検出 下限値	定量 下限値	文献
ニルフェノキシ酢酸類 ニルフェノキシ酢酸 ニルフェノールモエトキシ酢酸 ニルフェノールジエトキシ酢酸	水	ガラス繊維ろ紙でろ過し、残渣は超音波抽出(メタノール)してろ液に加える。固相抽出後、メタル誘導体化し、GC/MS-SIM で測定、IS 法で定量する。	1000 (mL)	0.5 ($\mu\text{g/L}$)	1.5 ($\mu\text{g/L}$)	1),2)
エストロゲン (LC/MS/MS 法) エストロン 17 -エストラジオール エチニルエストラジオール	水	ガラス繊維ろ紙でろ過し、残渣は超音波抽出(メタノール)してろ液に加える。固相抽出後、フリシムカラムおよび薄層クロマトグラフによりクレンジングを行い、LC/MS/MS-SIM で測定、IS 法で定量する。	1000 (mL)	0.0005 ($\mu\text{g/L}$)	0.0015 ($\mu\text{g/L}$)	3),4)
ニルフェノール	排ガス	ろ紙(GFP)に1L/分の速度で1時間排ガスを採取し、超音波抽出(アセトン)後、濃縮して GC/MS-SIM で測定し、IS法で定量する。	0.06 (m^3)	2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5)
ビスフェノール A	排ガス	ろ紙(GFP)に1L/分の速度で1時間排ガスを採取し、超音波抽出(アセトン)後、濃縮、TMS 誘導体化して GC/MS-SIM で測定し、IS 法で定量する。	0.06 (m^3)	0.2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.6 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	排ガス	ろ紙(GFP + 固相抽出ディスク)に10L/分の速度で1時間排ガスを採取し、アセトンに2時間浸して抽出後、濃縮して GC/MS-SIM で測定し、サゲート法で定量する。	0.6 (m^3)	0.1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5)

参考文献名

- 1) 大阪大学大学院工学研究科環境工学専攻、藤田研究室資料「水環境中の環境ホルモン物質の機器分析」
- 2) Antonio Di Corcia and Roberto Samperi, Antonio Marcomini: Monitoring Aromatic Surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography :Environmental Science and Technology (1994), 28, 850-
- 3) 小森ら、「LC/MS による下水試料中の17 -エストラジオールの分析」、第9回環境化学討論会
- 4) 小森ら、「下水試料中のエストロゲンの測定」、第38回下水道研究発表会講演集(投稿中)
- 5) 環境庁「化学物質分析法開発調査報告書」
:文献に定量下限値が設定されていないため、別途検討を行って設定した(参考資料-3参照)。
:サンプリング時の分解等を抑制する適正な試料採取方法については、現在、環境省で検討中であり、本調査においては、試行的にビスフェノール A と同様の補修方法で実施した。

3-3. 精度管理

実態調査の実施にあたっては、測定値の信頼性を高めるため、マニュアルに従って精度管理に注意を払った。なお、平成 12 年度に新たに追加した物質については、原則としてマニュアルに準じて同様の精度管理を行った。

(1) 精度管理方法

精度管理は、分析機関が調査の実施前に分析精度が確保できることを確認する事前精度管理と、分析操作を実施する時点で分析精度が確保されていることを確認する調査時精度管理を実施した。

それぞれの概要を以下に述べる。

【事前精度管理】

事前精度管理は、調査に従事する分析機関において、所定の分析条件（技術、装置、コンタミネーション防止対策等）を有していることを確認するため、次の項目を実施した。

操作ブランク試験

測定時の汚染の程度を確認し、調査に支障のない測定環境を保有していることを確認するために実施する。設定した目標値を確保できることを確認する。

精度管理目標値確認試験

分析精度は使用する測定機器や測定条件により異なることから、機器および分析条件が満足していることを確認するために実施する。設定した精度管理目標値を確保できることを確認する。

【調査時精度管理】

調査時精度管理は、実際の調査時において、所定の分析条件を確保していたこと、および実際の測定において所定の目標を満足することを確認するため、次の項目を実施した。

操作ブランク試験

事前精度管理と同様とする。

精度管理目標値確認試験

事前精度管理と同様とする。

トラベルブランク試験

試料採取準備から試料分析までの汚染をチェックするために実施する。試料採取操作以外は試料と同様に扱い運搬したトラベルブランク試料を分析する。

クロスチェック

試験機関による測定誤差をチェックするために実施する。同一試料を複数の

試験機関（本調査では 3 機関）が分析して、各試験機関での測定値の違いが、所定の範囲内であることを確認する。

二重測定

調査を実施する機関において、試料採取から分析に至る総合的な信頼性をチェックするために実施する。同一試料について、前処理から全ての操作を2回繰り返して、その差が所定の範囲内であることを確認する。

(2) 精度管理結果

実態調査では、これらの精度管理において、各々の目標を満足することを確認した。精度管理の概要を表 3-4 に示す。

表 3-4 精度管理の概要

項目		概 要
事前・調査時 精度管理	操作ブランク試験	測定環境および試薬等からの汚染の度合いを、操作ブランクの測定により確認した。できるだけ汚染の少ない測定条件を確保し、操作ブランク値が目標値以下であった。
	精度管理目標値確認試験	精製水の繰り返し試験等により、測定のばらつきが必要な精度となる測定条件を確保した。全ての物質で、精度管理目標値を満足することができた。
調査時 精度管理	トラベルブランク試験	環境からの汚染の可能性の高いフタル酸ジ-2-エチルヘキシルについて、処理場内の処理水採水地点で実施し、運搬時の汚染のないことを確認した。トラベルブランク値は、全て検出下限値未満であり、運搬中の汚染は認められなかった。
	クロスチェック	検出濃度の高いと予測されるニルフェノール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ビスフェノール A、17-β-エストラジオールの4物質について実施した。定量下限値以上の試料について、変動が30%以下であることを確認した。
	二重測定	全ての測定物質について分析試料数の10%程度実施した。定量下限値以上の試料について、相違が30%以下であることを確認した。
	その他	装置の安定性は、所定の範囲内であることを確認した。 また、分析業務は採水後可及的速やかに実施し、測定結果は遅滞なく分析機関より報告を行わせるものとした。 なお、異常値である可能性があるかと判断された場合には、速やかに再測定を実施し、当初の測定値との相違が30%以下であるか否かを確認し、値の採用を判断した。

ブランク水を満水にしたピンを準備し、調査地点で一度開栓後閉栓し、試料水と同様に運搬する。この試料を前処理から測定までの操作を行い、準備から分析までの環境からの汚染の程度を把握する。ブランク水は市販のフタル酸エステル測定用精製水を使用した。

注 排ガスの調査においては、操作ブランク試験、クロスチェック、二重測定を実施していない。

3-4. 測定値の表記

測定結果について、数値の表記は定量下限値以上とし、定量下限値未満の測定値は次のように表記することとした。

n.d. 検出下限値未満

tr 検出下限値以上かつ定量下限値未満

定量下限値を下回る低濃度の試料を対象とした場合、定量下限値以上の試料に比べ、測定値の相対的な変動が大きく、その数値は大きな幅を持つと考えられる。また、下水試料の特性（夾雑物等が多いこと）より、環境水に比べ低濃度の測定が困難である。以上のことから、検出下限値以上かつ定量下限値未満の測定値については、tr (trace) の表記を行う。なお、この範囲の値については参考値として測定値を括弧書きで併記するが、変動が大きいため数値の信頼性が低いことに留意する必要がある。

3-5. 実施機関

平成 10 年度から平成 12 年度にわたる実態調査の計画策定、調査の実施および調査結果のとりまとめについては、表 3-5 に示す自治体（15 都府県市）の協力を得て、財団法人下水道新技術推進機構が実施した。

表 3-5 環境ホルモン実態調査実施協力都市

自治体	平成 10 年度	平成 11 年度	平成 12 年度
札幌市			
仙台市			
茨城県			
埼玉県			
東京都			
川崎市			
横浜市			
名古屋市			
滋賀県			
京都府			
京都市			
大阪府			
大阪市			
神戸市			
福岡市			

4. 調査結果

4-1. 下水処理場の流入下水および処理水の濃度の実態

下水道における流入下水および処理水(終沈流出水あるいは放流水)の濃度について、調査を行った全ての物質の3年間にわたる調査結果の概要を表4-1および表4-2に整理している。

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および3量体,n-ブチルベンゼンの15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
- ・ 関連物質 :ニルフェノールエトキシレート,ニルフェノキシ酢酸類,17 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た。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処理場で調査を実施したが,流入下水および処理水において全て検出下限値未満であった。

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 :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ニルフェノールエトキシレート,ニルフェノキシ酢酸類,17-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)
 - ・ 処理水 :該当する物質なし
- 流入下水および処理水の中央値で定量下限値以上の濃度が確認されたもの(調査を行った検体の5割以上で定量下限値以上の濃度が確認された物質)
- ・ 流入下水 :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,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

- ・ 処理水 :ベンゾフェノンのみ
- ・ 関連物質 :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,エストロンは,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の濃度で確認された。ただし,ノニルフェノキシ酢酸類の内,ノニルフェノキシ酢酸(NP1EC)は,流入下水および処理水とも中央値が定量下限値未満であり,ノニルフェノールエトキシレート(n=5)および17β-エストラジオール(LC/MS/MS法)は処理水の中央値が検出下限値未満であった。

平成10年度から平成12年度の調査結果を統括し,流入下水の中央値が検出下限値以上で,データ数が20以上の項目について,流入下水および処理水の累積度数分布を図4-1¹⁵⁾に示した。濃度の範囲および中央値等について,流入下水に比べ,処理水では低い濃度で確認されていることが示されている。

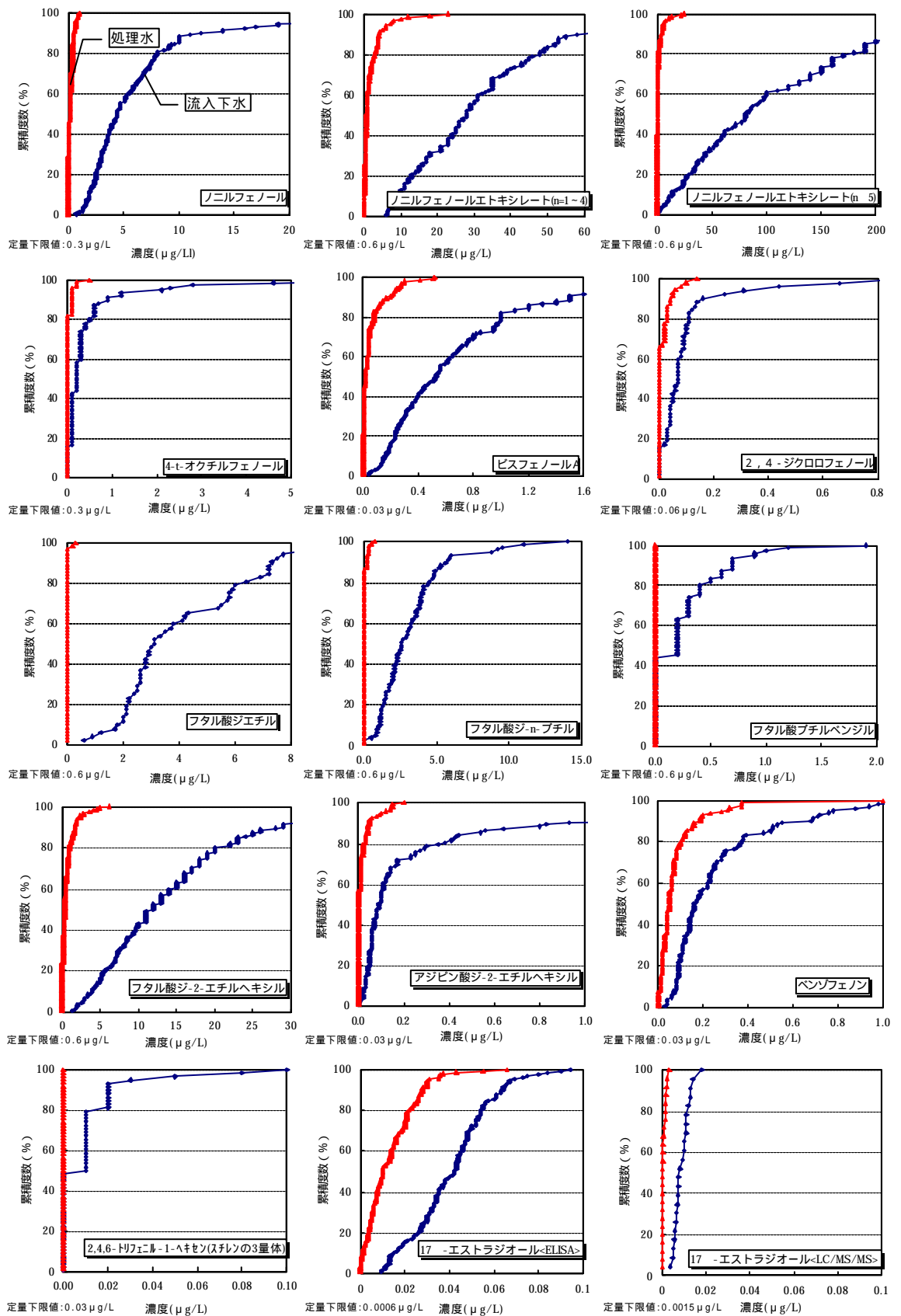
¹⁵⁾ ここで,ノニルフェノキシ酢酸類については中間生成物であるため表示していない。また,17β-エストラジオールおよびエストロンについては相互変化する形態であることから,ELISA法およびLC/MS/MS法の両方の測定値がある17β-エストラジオールについて表示した。

表 4-1 下水処理場における流入下水の測定結果 (平成 10 年度 ~ 12 年度)

物質名	検出 下限値	定量 下限値	濃度(μg/L)					検出 回数
			最小値	中央値	75%値	90%値	最大値	
内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質								
4-t-ブチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	0.4	0.4	8
4-n-ブチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
4-n-ヘキシルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
4-ヘプチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
4-n-オクチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4	35
4-t-オクチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	tr(0.2)	0.4	0.9	7.4	77
ノニルフェノール	0.1	0.3	0.7	4.4	7.5	12	75	132
ビスフェノールA	0.01	0.03	tr(0.04)	0.53	0.95	1.5	9.6	133
2,4-ジクロロフェノール	0.02	0.06	n.d.	0.07	0.10	0.16	0.90	52
フタル酸ジエチル	0.2	0.6	0.9	3.1	5.8	7.3	8.9	52
フタル酸ジプロピル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
フタル酸ジ-n-ブチル	0.2	0.6	n.d.	2.6	4.0	5.8	14	77
フタル酸ジペンチル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
フタル酸ジヘキシル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
フタル酸ジ2-エチルヘキシル	0.2	0.6	1.4	12	19	29	68	132
フタル酸ジシクロヘキシル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	tr(0.3)	tr(0.3)	8
フタル酸ブチルベンジル	0.2	0.6	n.d.	tr(0.2)	tr(0.4)	0.7	1.9	77
ベンゾ(a)ピレン	0.01	0.03	n.d.	n.d.	tr(0.02)	0.06	0.14	32
アジピン酸ジ2-エチルヘキシル	0.01	0.03	n.d.	0.09	0.25	0.93	6.9	103
4-ニトロトルエン	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
ベンゾフェノン	0.01	0.03	0.03	0.17	0.30	0.68	2.6	102
スチレンの2および3量体								
1,3-ジフェニルプロパン(1,3-DPP)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
2,4-ジフェニル-1-ブテン(2,4-DPB)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン(2,4,6-TPH)	0.01	0.03	n.d.	tr(0.01)	tr(0.01)	tr(0.02)	0.10	58
cis-1,2-ジフェニルシクロブタン(cis-DPCB)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
trans-1,2-ジフェニルシクロブタン(trans-DPCB)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン<1,2>	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.04	42
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン<3,4>	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42
n-ブチルベンゼン	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	0.7	2.9	26
ポリ臭化ビフェニル類	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
オクタクロロスチレン	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8
関連物質(ノニルフェノールの原因物質および人畜由来剤)								
ノニルフェノールエトキシレート(n=1~4)	0.2	0.6	6.1	28	43	62	270	114
ノニルフェノールエトキシレート(n=5)	0.2	0.6	tr(0.2)	81	160	250	810	113
ノニルフェノキシ酢酸(NP1EC)	0.5	1.5	n.d.	0.8	1.5	3.0	3.4	23
ノニルフェノールモノエトキシ酢酸(NP2EC)	0.5	1.5	2.5	44	92	140	250	23
ノニルフェノールジエトキシ酢酸(NP3EC)	0.5	1.5	5.9	16	20	29	100	23
17-エストラジオール<ELISA>	0.0002	0.0006	0.0091	0.042	0.052	0.064	0.094	125
17-エストラジオール<LC/MS/MS>	0.0005	0.0015	0.0036	0.0081	0.011	0.013	0.018	23
エストロン<LC/MS/MS>	0.0005	0.0015	0.015	0.043	0.056	0.060	0.077	23
エチニルエストラジオール<LC/MS/MS>	0.0005	0.0015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	23

表 4-2 下水処理場における処理水の測定結果 (平成 10 年度 ~ 12 年度)

物質名	検出 下限値	定量 下限値	濃度(μg/L)					データ数
			最小値	中央値	75%値	90%値	最大値	
内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質								
4-t-ブチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
4-n-ブチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
4-n-ヘキシルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
4-ヘプチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
4-n-オクチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	48
4-t-オクチルフェノール	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	tr(0.1)	0.5	93
ノニルフェノール	0.1	0.3	n.d.	tr(0.2)	0.4	0.5	1.0	155
ビスフェノールA	0.01	0.03	n.d.	tr(0.02)	0.06	0.20	0.52	154
2,4-ジクロロフェノール	0.02	0.06	n.d.	n.d.	tr(0.02)	tr(0.05)	0.14	58
フタル酸ジエチル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr(0.3)	58
フタル酸ジプロピル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
フタル酸ジ-n-ブチル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	tr(0.2)	0.7	93
フタル酸ジペンチル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
フタル酸ジヘキシル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.2	0.6	n.d.	tr(0.4)	0.8	1.7	6.2	155
フタル酸ジシクロヘキシル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
フタル酸ブチルベンジル	0.2	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	93
ベンゾ(a)ピレン	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr(0.01)	37
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.03	n.d.	n.d.	tr(0.02)	0.05	0.20	123
4-ニトロトルエン	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr(0.01)	10
ベンゾフェノン	0.01	0.03	n.d.	0.05	0.08	0.19	1.0	110
スチレンの2および3量体								
1,3-ジフェニルプロパン(1,3-DPP)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18
2,4-ジフェニル-1-ブテン(2,4-DPB)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
2,4,6-トリアニル-1-アセチン(2,4,6-TPH)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	62
cis-1,2-ジフェニルシクロプロパン(cis-DPCB)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
trans-1,2-ジフェニルシクロプロパン(trans-DPCB)	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	16
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン<1,2>	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン<3,4>	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	46
n-ブチルベンゼン	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	28
ポリ臭化ビフェニル類	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
オクタクロロスチレン	0.01	0.03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10
関連物質(ノニルフェノールの原因物質および入畜由来剤)								
ノニルフェノールエトキシレート _(n=1~4)	0.2	0.6	n.d.	0.7	2.1	4.2	23	122
ノニルフェノールエトキシレート _(n=5)	0.2	0.6	n.d.	tr(0.4)	1.2	4.6	24	122
ノニルフェノキシ酢酸(NP1EC)	0.5	1.5	n.d.	tr(0.7)	tr(1.1)	2.9	11	25
ノニルフェノールモノエトキシ酢酸(NP2EC)	0.5	1.5	n.d.	3.1	3.8	9.7	29	25
ノニルフェノールジエトキシ酢酸(NP3EC)	0.5	1.5	n.d.	3.1	5.8	15	48	25
17-エストラジオール<ELISA>	0.0002	0.0006	n.d.	0.010	0.021	0.028	0.066	146
17-エストラジオール<LC/MS/MS>	0.0005	0.0015	n.d.	n.d.	tr(0.0008)	0.0017	0.0033	24
エストロン<LC/MS/MS>	0.0005	0.0015	n.d.	0.0054	0.011	0.027	0.063	24
エチルエストラジオール<LC/MS/MS>	0.0005	0.0015	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	24



：流入下水， ：処理水

図 4-1 流入下水および処理水の濃度分布の比較(平成 10～12 年度)

流入下水の濃度の中央値が定量下限値以上の物質について、平成 10 年度から平成 12 年度の各年度における流入下水および処理水の濃度の中央値を整理したものが表 4-3 である。各年度で調査を行った処理場が異なるため、年度における単純な比較はできない。なお、同一下水処理場において、複数回の調査を行った結果においても特に経年的な変化は見られていない。

表 4-3 流入下水の中央値が定量下限値以上の濃度で確認された物質
(平成 10～12 年度)
単位:µg/L

物質名	検出 下限値	定量 下限値	流入下水(中央値)			処理水(中央値)			備考		
			H10	H11	H12	H10	H11	H12			
疑いの 内分泌攪乱 化学物質 作用の 物質	ノニルフェノール	0.1	0.3	6.7	4.7	3.4	0.4	tr(0.1)	n.d.		
	ビスフェノールA	0.01	0.03	0.77	0.53	0.30	0.04	tr(0.02)	tr(0.01)		
	2,4-ジクロロフェノール	0.02	0.06	0.07	0.07	-	n.d.	tr(0.01)	-	H12は1検体	
	フタル酸ジエチル	0.2	0.6	5.9	2.6	-	n.d.	n.d.	-	H12は1検体	
	フタル酸ジ-n-ブチル	0.2	0.6	2.1	3.6	-	n.d.	n.d.	-	H12は1検体	
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.2	0.6	17	13	6.9	0.8	tr(0.3)	tr(0.4)		
	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.01	0.03	0.43	0.07	-	tr(0.01)	n.d.	-	H12は1検体	
	ベンゾフェノン	0.01	0.03	0.19	0.15	0.25	0.06	0.05	0.03		
関連 物質	ノニルフェノール (n=1~4)	0.2	0.6	25	29	23	1.3	0.7	0.9		
	エトキシレート (n=5)	0.2	0.6	150	81	62	1.6	tr(0.3)	n.d.		
	ノニルフェノキシ酢酸	0.5	1.5	-	-	tr(0.8)	-	-	tr(0.7)	H12のみ調査	
	フェノキシ酢酸類	0.5	1.5	-	-	44	-	-	3.1	H12のみ調査	
	ノニルフェノールジエチル酢酸	0.5	1.5	-	-	16	-	-	3.1	H12のみ調査	
	17-エストラジオール	<ELISA法>	0.0002	0.0006	0.041	0.040	0.050	0.014	0.009	0.010	
	エストロン	<LC/MS/MS法>	0.0005	0.0015	-	-	0.0081	-	-	n.d.	H12のみ調査
	<LC/MS/MS法>	0.0005	0.0015	-	-	0.043	-	-	0.0054	H12のみ調査	

各年度の流入下水および処理水について、濃度の中央値を示した。

網掛けは中央値が定量下限値未満

ノニルフェノキシ酢酸については、3形態で測定しており、いずれかが定量下限値以上の場合に3形態とも表記した。

“-”は、調査を実施していないまたは1検体のみのため中央値を算出していない項目

下水処理場への流入下水あるいは処理水の濃度は、経時変動および経日変動しており、本調査では、極力平均的な濃度の把握を行うために、基本的にコンポジット採水を行った。

通日調査結果より、内分泌攪乱化学物質等に関する日間変動について、表 4-4 に示す。通日調査は、平成 10 年度および平成 11 年度において、9 処理場で実施(うち 2 処理場で 2 回実施)し、計 11 回の調査結果より、流入下水および処理水の変動の範囲を示したものである。

加重平均値に対する最小値および最大値の比で見ると、中央値で流量は 0.4 ~ 1.4 の範囲で変動している。一般項目である SS, COD, TOC については、流入下水が最小値で 0.5 ~ 0.6, 最大値で 1.3 ~ 1.5 であるのに対し、処理水では最小値が 0.7 ~ 0.9, 最大値で 1.1 ~ 1.3 と変動比が小さくなっている。内分泌攪乱化学物質については、流入下水が最小値で 0.4 ~ 0.7, 最大値で 1.3 ~ 1.6, 処理水では最小値が 0.5 ~ 1, 最大値で 1 ~ 1.6

であり、一般項目と同様に流入下水に比べ、処理水の方で変動比が小さくなっていた。物質によって異なるが、加重平均値に対する最小値および最大値の比についてみると、一般項目と内分泌攪乱化学物質は、概ね同程度の値となっていた。すなわち、特に、スポット採水の場合はこの変動比に示される濃度のばらつきがあることに留意する必要がある。

各物質の濃度の変動パターンについては、物質によりそれぞれ異なっており、また、同じ物質であっても処理場により大きく異なっていた。

表 4-4 流入下水および処理水の濃度変動

物質名	MIN/AVE 中央値(範囲)	MAX/AVE 中央値(範囲)	加重平均値 中央値(範囲)	濃度巾 中央値(範囲)	備考
流量比	0.42 (0.27 ~ 0.90)	1.42 (1.14 ~ 1.97)			
流入下水					
SS	0.54 (0.34 ~ 0.66)	1.51 (1.20 ~ 2.33)	152 (89 ~ 192)	149 (102 ~ 273)	
COD	0.62 (0.38 ~ 0.76)	1.26 (1.18 ~ 1.90)	82 (60 ~ 109)	52 (29 ~ 114)	
TOC	0.55 (0.33 ~ 0.80)	1.37 (1.18 ~ 1.98)	83 (54 ~ 92)	64 (38 ~ 141)	
ノニルフェノール	0.65 (0.35 ~ 0.78)	1.36 (1.25 ~ 1.82)	3.1 (1.3 ~ 16)	2.2 (0.9 ~ 19)	
ビスフェノールA	0.68 (0.35 ~ 0.82)	1.43 (1.16 ~ 2.27)	0.40 (0.17 ~ 1.4)	0.36 (0.1 ~ 1.4)	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.46 (0.15 ~ 0.75)	1.52 (1.23 ~ 2.67)	13 (2.4 ~ 19)	16.7 (1.8 ~ 25)	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.44 (0.08 ~ 0.74)	1.62 (1.43 ~ 2.87)	0.09 (0.05 ~ 0.41)	0.15 (0.05 ~ 0.41)	
17-エストラジオール(ELISA法)	0.74 (0.11 ~ 0.89)	1.33 (1.15 ~ 1.78)	0.031 (0.0093 ~ 0.053)	0.015 (0.007 ~ 0.034)	
処理水					
流量比	0.58 (0.27 ~ 1.00)	1.37 (1.00 ~ 1.97)			
SS	0.74 (0.39 ~ 1.00)	1.28 (1.00 ~ 3.13)	3 (1 ~ 8)	2 (0 ~ 11)	一部試料で<1mg/L
COD	0.91 (0.84 ~ 1.00)	1.12 (1.00 ~ 1.29)	8 (5 ~ 15)	2 (0 ~ 4)	
TOC	0.88 (0.74 ~ 0.99)	1.20 (1.05 ~ 1.32)	7.9 (5.1 ~ 15)	2.4 (1 ~ 5.3)	
ノニルフェノール	0.77 (0.35 ~ 1.00)	1.37 (1.00 ~ 2.01)	tr(0.1) (tr(0.1) ~ 0.7)	0.10 (0 ~ 0.33)	
ビスフェノールA	0.62 (0.19 ~ 1.00)	1.53 (1.00 ~ 2.48)	0.05 (tr(0.01) ~ 0.52)	0.06 (0 ~ 0.38)	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.50 (0.28 ~ 0.87)	1.63 (1.30 ~ 2.59)	0.6 (tr(0.2) ~ 1.7)	0.70 (0.1 ~ 3.0)	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	1.00 (0.26 ~ 1.00)	1.00 (1.00 ~ 2.72)	tr(0.01) (tr(0.01) ~ 0.038)	0 (0 ~ 0.09)	
17-エストラジオール(ELISA法)	0.80 (0.49 ~ 0.97)	1.36 (1.03 ~ 3.62)	0.011 (0.0002 ~ 0.026)	0.0046 (0.0007 ~ 0.016)	

通日調査(3hr毎採水)を実施した11データより集計

単位は、SS,COD,TOCが(mg/L)、他の物質が(μg/L)

MIN/AVEは加重平均値に対し最小濃度の比、MAX/AVEは加重平均値に対する最大濃度の比

SSについて、<1mg/Lは「1mg/L」として計算、他の物質についてはn.d.の試料なく、検出下限値以上・定量下限値未満の場合はその測定値で計算

4-2. 下水処理場における低減効果

下水処理場において流入下中の濃度がどの程度減少しているかを、3年間における流入下水の濃度の中央値が定量下限値以上の物質¹⁶⁾について整理したものが表 4-5 および図 4-2 である。

減少率の範囲にばらつきはみられるものの、平成 10 年度から平成 12 年度にかけて概ね同程度の減少率となる傾向が見られている。殆どの物質は、中央値における減少率が、90%あるいはそれ以上の高い値を示していたが、ベンゾフェノンおよび 17-エストラジオール(ELISA法)は中央値における減少率が70~90%程度と、他の物質より低い数値となる傾向がみられた。また、エストロン(LC/MS/MS法)は70%以上の減少率を示しているものが多いが、減少率が小さいあるいは流入下水より濃度が増大しているケースもみられた。これらのことから、下水処理場は流入下水中の調査対象物質に対して、概ね大きな低減効果を有している¹⁷⁾ことが、平成 10 年度および平成 11 年度に続き確認された。

¹⁶⁾ ノニルフェノキシ酢酸類については、中間生成物であるため減少率の検討は適切でないことから除外している。

¹⁷⁾ ノニルフェノール関連物質および人畜由来ホルモンについては、物質の形態変化があるため、単一の物質

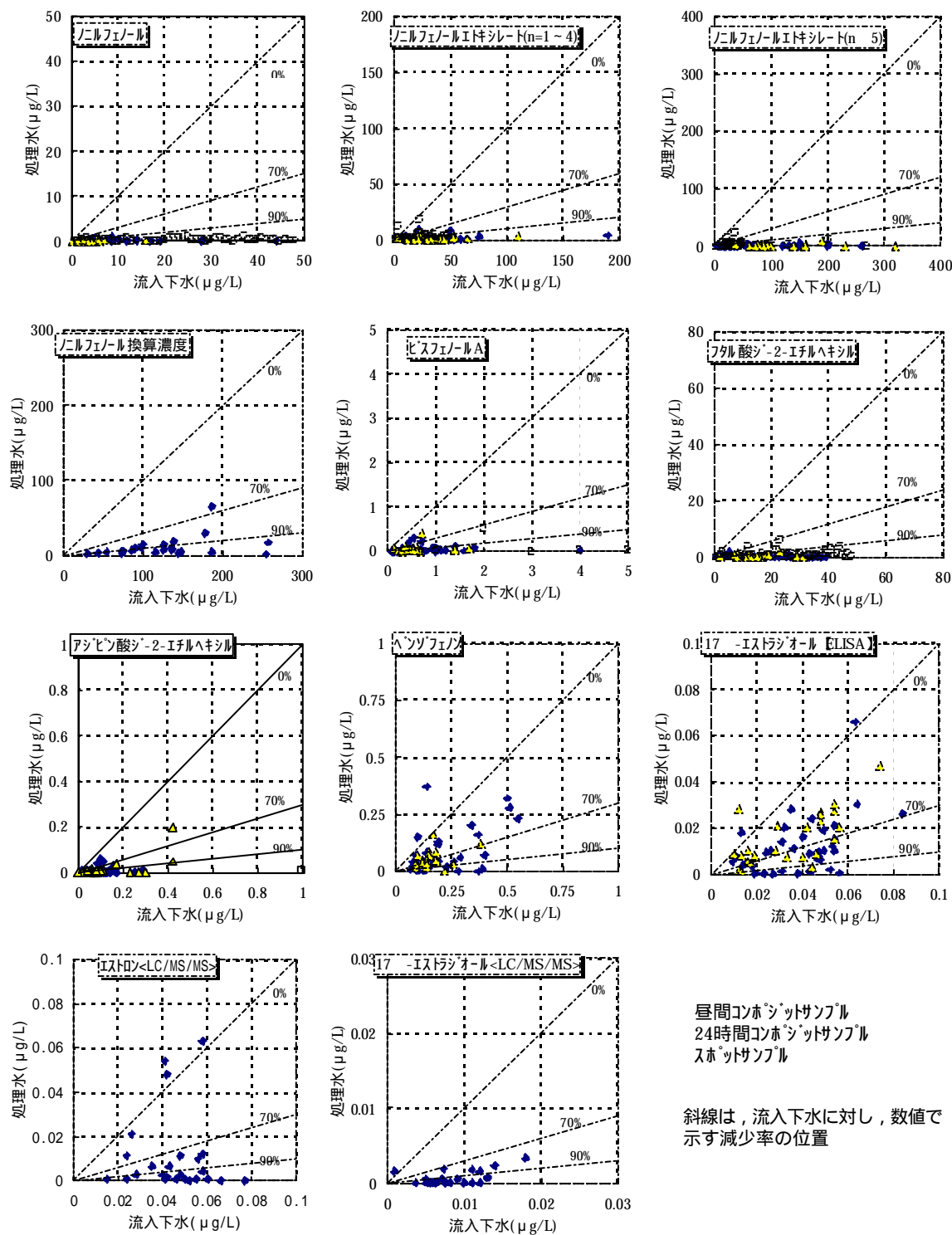


図 4-2 流入下水および処理水の濃度の比較

表 4-5 下水処理場における流入下水に対する減少率の範囲

について、評価することはできない。これらの物質の下水処理場内の挙動については、4-5 で後述しているが、形態変化を考慮した全体でみても、低減していることが確認された。

項目	平成10年度調査		平成11年度調査		平成12年度調査		3年間 中央値
	範囲	中央値	範囲	中央値	範囲	中央値	
ニルフェノール	76% ~ 99%	94%	84% ~ >99%	>98%	>82% ~ >99%	-	97%
ビスフェノールA	30% ~ >99%	95%	43% ~ 99%	>96%	>47% ~ >99%	>96%	96%
2,4-ジクロロフェノール	50% ~ >98%	-	60% ~ >95%	-			-
フタル酸ジエチル	>83% ~ >98%	-	>78% ~ >97%	-			-
フタル酸ジ-n-ブチル	>75% ~ >98%	-	>78% ~ >99%	-			-
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	61% ~ >99%	95%	78% ~ >99%	>98%	>47% ~ >98%	>94%	97%
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	~ >99%	-	40% ~ >97%	-			-
ヘンソフェノン	~ 94%	65%	~ >98%	73%	>50% ~ >97%	89%	71%
ニルフェノールエトキシレート(n=1~4)	66% ~ >99%	94%	60% ~ >99%	98%	52% ~ >99.5%	95%	97%
ニルフェノールエトキシレート(n=5)	83% ~ 99%	99%	86% ~ >99%	>99.5%	>98% ~ >99.9%	-	>99%
17-エストラジオール(ELISA法)	~ 99%	67%	~ >99%	77%	15% ~ >99%	79%	77%
17-エストラジオール(LC/MS/MS法)					-160% ~ >96%	-	-
エトロン(LC/MS/MS法)					-80% ~ >99%	86%	86%

内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質および関連物質(ニルフェノールエトキシレート, 17-エストラジオール)について集計値を表記した。

(3年間の流入下水の中央値が定量下限値以上の物質について示した。但し,平成12年度のみ調査の物質は除外している。)

平成10年度調査,平成11年度調査および平成12年度調査において,流入下水および処理水の両者を測定した処理場のデータを用い,流入下水の濃度が定量下限値以上のケースを対象として統計処理した。

範囲 : 処理水がn.d.の場合は検出下限値で算出し, "> %"と表記

処理水が trの場合は, ()内の数値で算出

流入下水が定量下限値未満であった場合は算出せず

中央値 : 流入下水および処理水の中央値で算出

"-"は流入下水が定量下限値未満,あるいは放流水が検出下限値未満の場合

網掛 : 測定を行わなかった項目

4-3. 下水処理場における各物質の挙動

(1) 水処理工程における挙動

1) 水処理工程における濃度の挙動

下水処理場の水処理工程における調査対象物質の挙動について,平成10年度から平成12年度の調査結果を図4-3に示した。これは流入下水から処理水までの各水処理工程を調査した処理場¹⁸⁾の調査結果を集計したものである。また,水処理工程における挙動について,流入下水を100として各処理工程の中央値を示したものが表4-6である。

調査の結果,各物質とも濃度のばらつきはあるものの,水処理工程における概ねの挙動が把握された。中央値で見ると,最初沈殿池の工程における挙動(初沈流入水と初沈流出水との差)において,大きく低減している物質と低減量が小さい物質とが存在しており,ベンゾフェノンおよび17-エストラジオール(ELISA法)は,最初沈殿池では濃度の変化が見られない。反応タンクから最終沈殿池の工程における挙動(初沈流出水と終沈流出水との差)においては,全ての物質で低減効果が認められた。

¹⁸⁾ 物質により処理場数が異なっている。データ数は表4-6に示す。

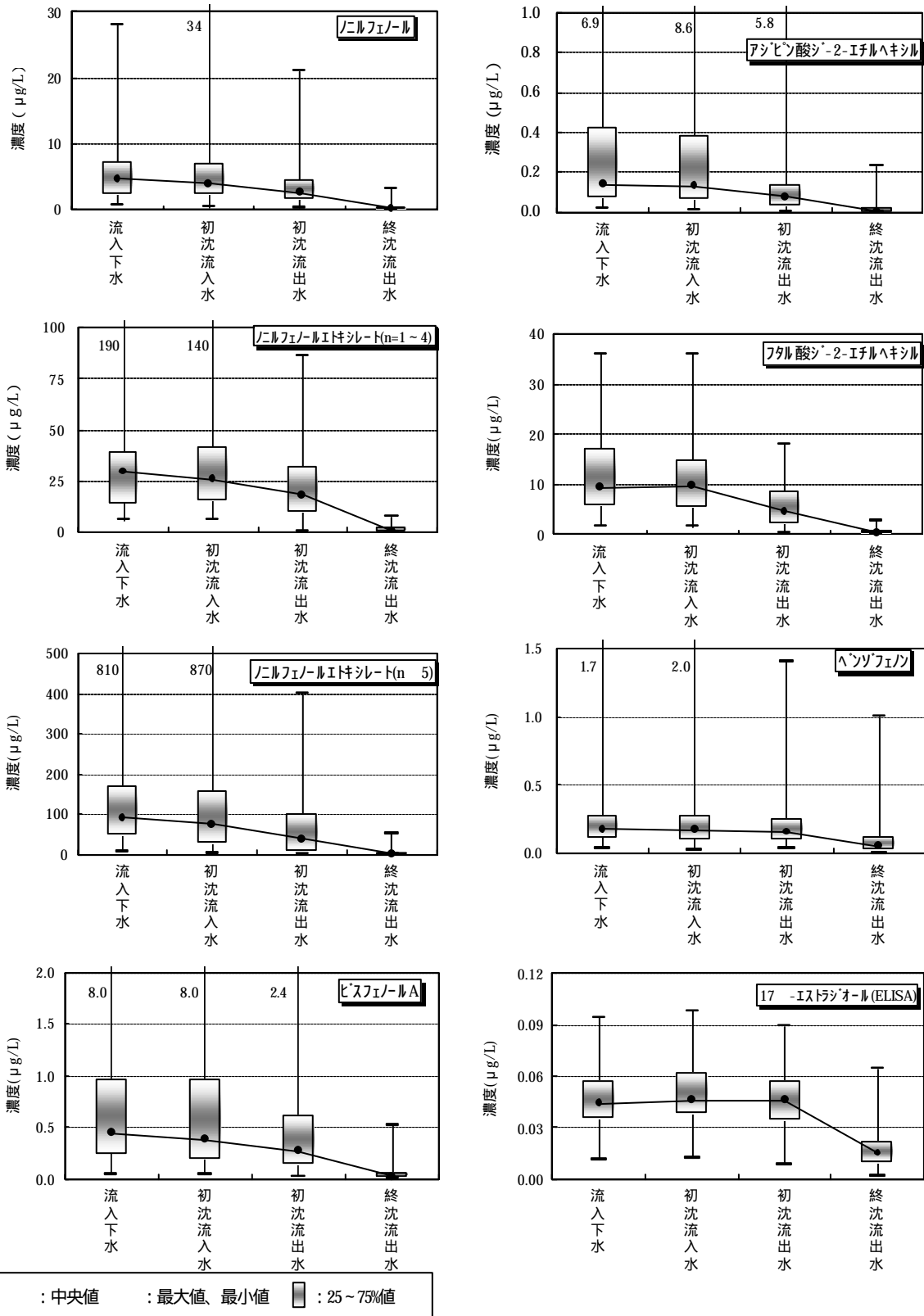


図 4-3 水処理工程における挙動(平成 10 ~ 12 年度)

表 4-6 中央値における水処理工程の挙動

= 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	データ数
ノニルフェノール	100	82	50	(-)	55
ビスフェノールA	100	86	40	(-)	55
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	100	104	49	(-)	56
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	100	93	54	(-)	36
ベンゾフェノン	100	97	89	29	48
ノニルフェノール (n=1～4)	100	90	59	3	47
エトシレート (n=5)	100	82	42	1	47
17-β-エストラジオール(ELISA法)	100	105	105	34	47

- ・流入下水を100としたときの各工程の値
- ・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 (H12に1検体のみ調査は省略)

2) 水処理工程の運転状況と減少率の関連

反応タンクにおける好氣的固形物滞留時間 (A-SRT¹⁹⁾) および滞留時間(HRT)と減少率²⁰⁾との関係を図 4-4 に示している。多くの物質について、A-SRT や HRT が長くなると、極端に低い減少率はみられなくなり、比較的高い減少率で安定している。したがって、長い A-SRT や HRT となる水処理方式²¹⁾では、高い減少率で安定している傾向がみられた。すなわち、窒素・リンの生物学的除去を目的とした処理方式である循環法や A₂O 法においては、HRT や A-SRT も長くなっており、窒素・リンの除去のみならず、内分泌攪乱化学物質の安定した低減にも寄与していることが示唆された。

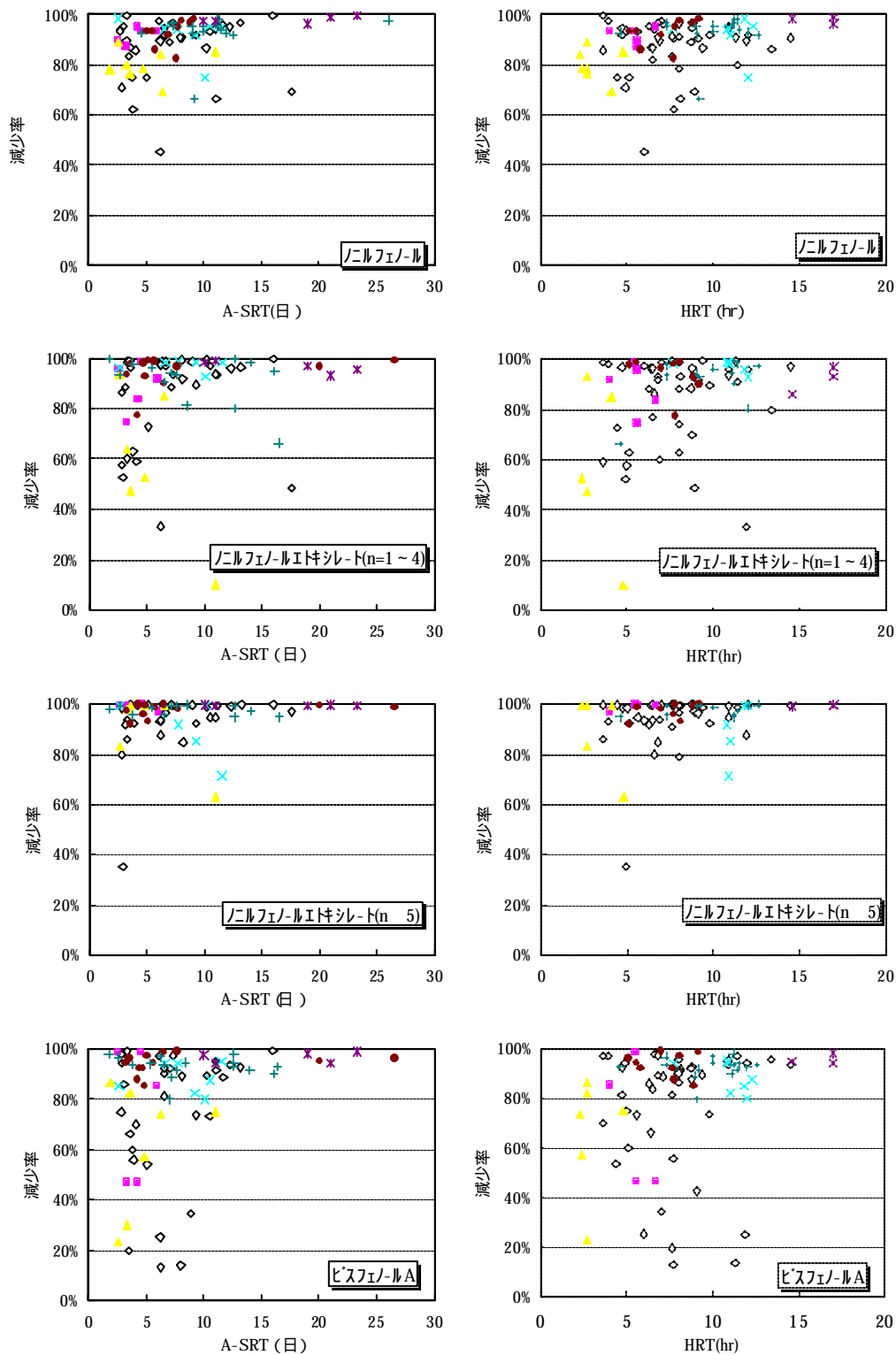
しかしながら、長い A-SRT や HRT については得られているデータ数が少ない²²⁾こと、流入濃度が低く定量下限値付近のデータも多く含まれていることから、物質によって減少率のばらつきが大きい。

19) 活性汚泥が反応タンクに流入してから排出されるまでの滞留時間をSRT という。反応タンクにおいて、好気条件下と嫌気条件下が存在する場合は、その好気条件下に滞留している時間について A-SRT として区別する。

20) ここでは反応タンクにおける減少率として、反応タンク流入水(初沈流出水)と終沈流出水とで算出したものの。

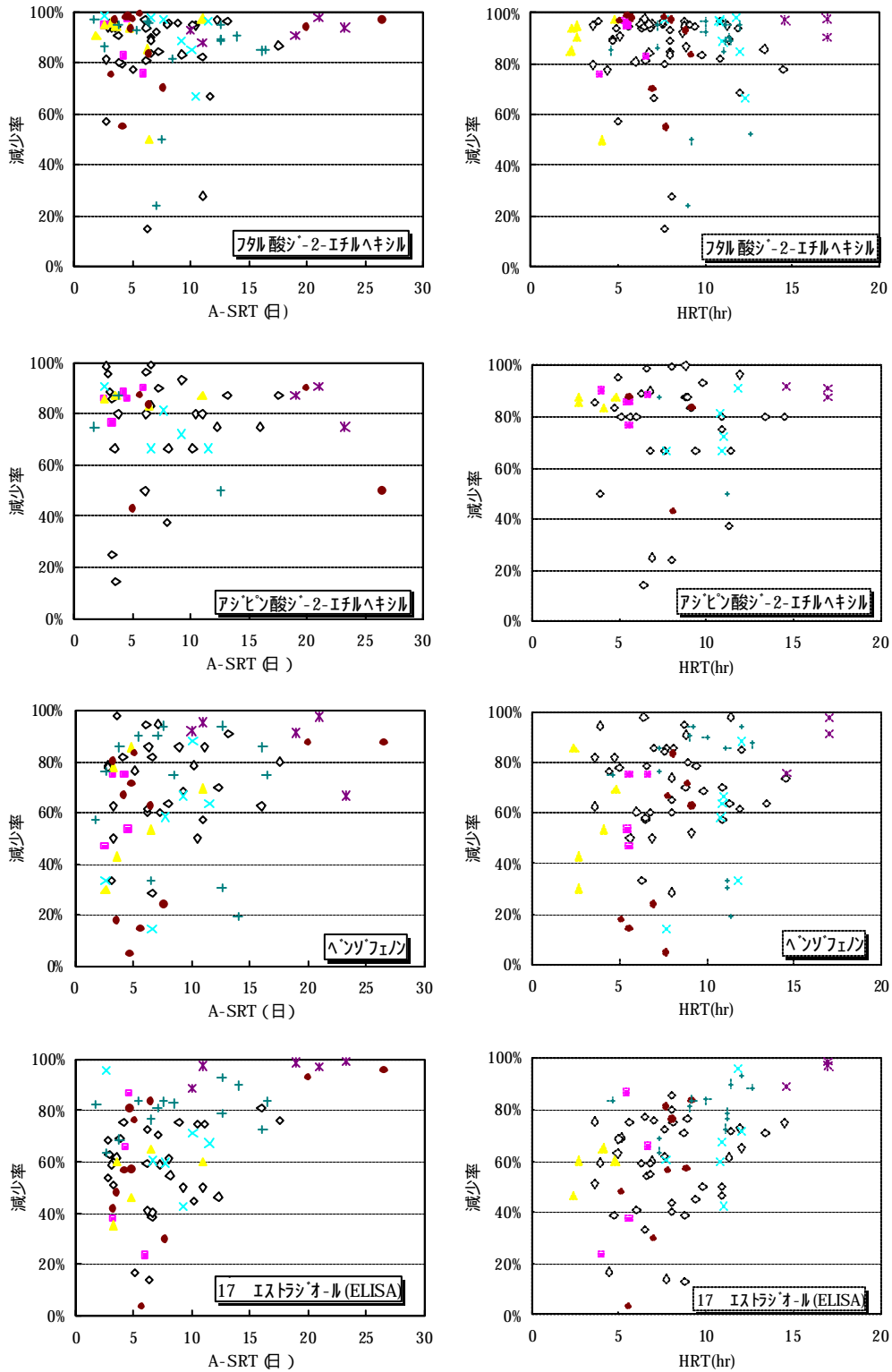
21) 図中の処理方式において、「窒素対応型」は循環硝化脱窒法、ステップ式硝化脱窒法、「リン対応型」は嫌気好気法、「窒素・リン対応型」は A₂O 法、凝集剤添加 A₂O 法、凝集剤添加循環法、AOAO 法として分類している。

22) 日本で最も多く採用されている標準活性汚泥法は、HRT が 6～8hr 程度で計画されており、A-SRT や HRT が長い処理方式は、循環法や A₂O 法などの窒素除去を目的としている場合が多く、処理場数としては、標準法に比べ限られている。



○:標準法, □:ステップエアレーション, △:酸素法, ×:生物学的窒素対応型, *:OD法,
◇:生物学的りん対応型, +:生物学的窒素・りん対応型

図 4-4(1) 反応タンクにおけるA-SRT および HRT と減少率との関係



○:標準法, △:ステップアレーション, □:酸素法, ×:生物学的窒素対応型, * :OD法,
 ◇:生物学的りん対応型, + :生物学的窒素・りん対応型

図 4-4(2) 反応タンクにおける A-SRT および HRT と減少率との関係

(2) 汚泥処理工程における挙動

1) 汚泥処理工程における濃度の挙動

汚泥処理工程において、初沈汚泥、余剰汚泥、濃縮汚泥、消化汚泥、脱水汚泥、焼却灰を対象に調査を実施した。なお、試料の採取箇所は、調査を実施した処理場によってそれぞれ異なっている。

汚泥処理工程における汚泥中の乾燥重量当たりの固形物に含まれる調査対象物質の濃度、すなわち含有量について整理し、表 4-7 および図 4-5 に含有量の範囲と中央値および定量下限値以上の濃度が確認された試料の割合を示した。

生物処理工程より発生する余剰汚泥中の含有量は、一部を除いて初沈汚泥中の含有量より低い傾向を示している。水処理工程における挙動においては、最初沈殿池における濃度の減少よりも反応タンクから最終沈殿池における濃度の減少が大きい場合も多いことから、生物処理工程における分解等が起きていることが示唆された。

脱水汚泥中の含有量に比較して、焼却灰中の含有量は低く、殆どが検出下限値未満となっている。

表 4-7 汚泥処理工程における各汚泥の含有量

単位： mg/kg-dry

物質名	初沈汚泥			余剰汚泥			濃縮汚泥		
	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合
ニルフェノール	0.7 ~ 130	6.1	25/25	n.d. ~ 41	1.4	36/62	n.d. ~ 64	3.3	16/18
ビスフェノールA	n.d. ~ 1.5	tr(0.28)	6/25	n.d. ~ 0.63	n.d.	2/62	n.d. ~ 0.98	tr(0.24)	3/18
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	3.4 ~ 440	86	25/25	n.d. ~ 230	55	26/29	3.8 ~ 150	110	17/17
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	n.d. ~ 1.8	n.d.	1/25	n.d. ~ 7.3	n.d.	1/29	n.d. ~ 3.1	n.d.	2/17
ヘンソフェノン	n.d. ~ tr(0.30)	n.d.	0/25	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/29	n.d. ~ tr(0.29)	n.d.	0/6
ニルフェノールイキシレ- (n=1~4)	n.d. ~ 210	28	24/25	n.d. ~ 120	10	28/29	n.d. ~ 120	12.0	16/17
(n 5)	n.d. ~ 74	17	23/25	tr(0.3) ~ 17	2.3	23/29	n.d. ~ 29	2.8	16/17
17 -イストラジオール (ELISA法)	n.d. ~ tr(0.049)	tr(0.019)	0/25	n.d. ~ 0.12	tr(0.023)	7/29	n.d. ~ 0.15	tr(0.032)	6/17

物質名	消化汚泥			脱水汚泥			焼却灰		
	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合	範囲	中央値	割合
ニルフェノール	13 ~ 210	38	7/7	tr(0.17) ~ 210	6.0	21/23	n.d. ~ 0.57	n.d.	1/19
ビスフェノールA	tr(0.22) ~ 3.2	0.92	5/7	n.d. ~ 1.2	tr(0.29)	7/23	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/19
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	n.d. ~ 200	65	6/7	n.d. ~ 170	97.0	17/18	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/16
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	n.d. ~ 1.0	n.d.	1/7	n.d. ~ tr(0.70)	n.d.	0/8	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/16
ヘンソフェノン	-		0/0	n.d. ~ tr(0.42)	n.d.	0/8	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/6
ニルフェノールイキシレ- (n=1~4)	tr(0.9) ~ 21	14	6/7	n.d. ~ 47	14	17/18	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/14
(n 5)	tr(0.4) ~ 13	1.8	5/7	tr(0.3) ~ 71.0	9.0	16/18	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/14
17 -イストラジオール (ELISA法)	tr(0.020) ~ 0.064	tr(0.038)	2/7	n.d. ~ 0.062	tr(0.008)	4/18	n.d. ~ n.d.	n.d.	0/16

注)割合は、定量下限値以上の検体数 / 調査検体数

当該工程の試料について濃度を測定した全データで集計のため、各工程で母集団が異なる。

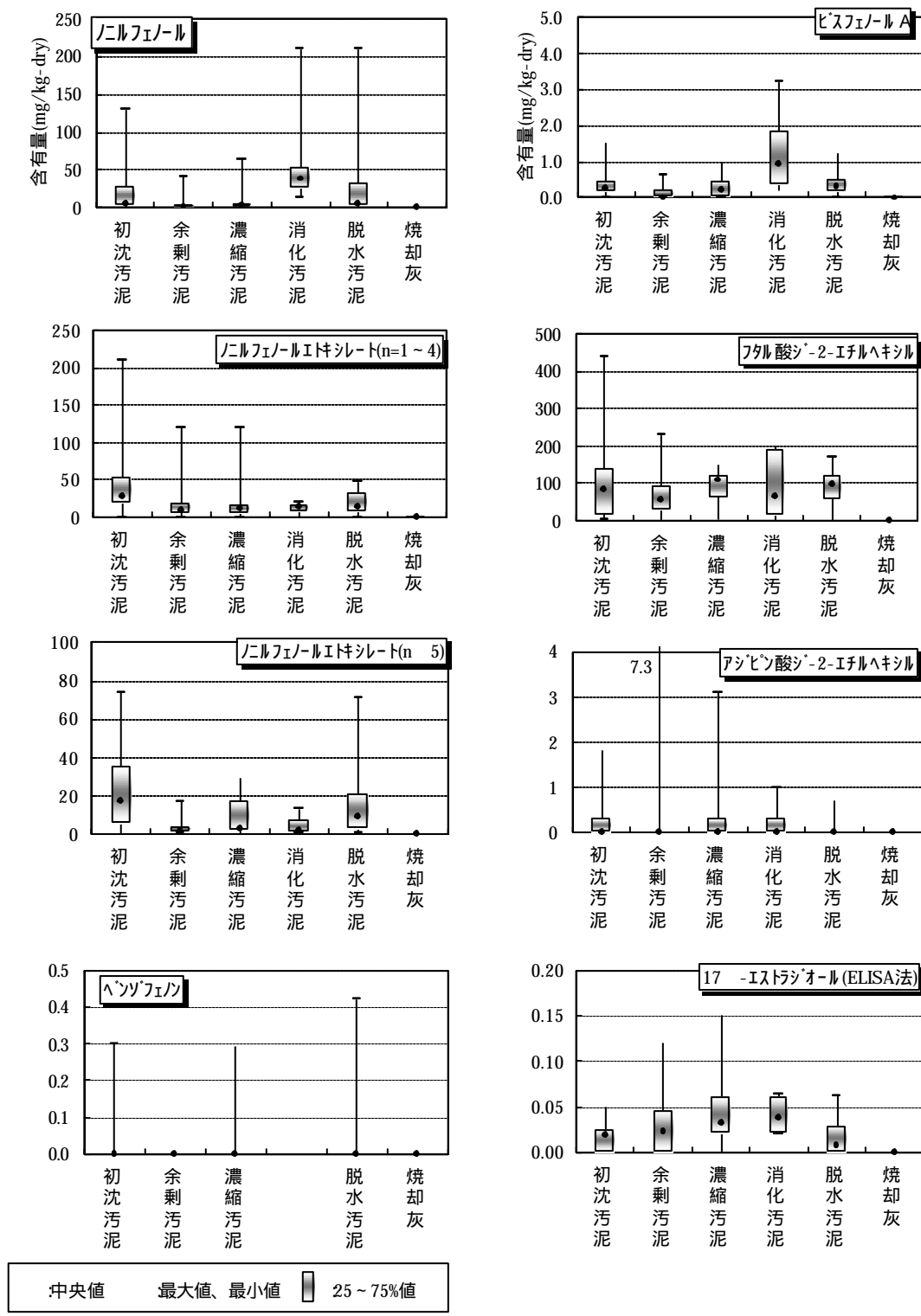


図 4-5 汚泥処理工程における挙動(平成 11 ~ 12 年度)

注:ヘンゾフェンについては消化汚泥の測定を行った処理場がなかった。また、他の試料について1検体をのぞきn.d.であるため25~75%値についてはいずれもn.d.となる。

ノニルフェノールエトキシレートは嫌気条件下で分解し、ノニルフェノールに変化すると報告されている²³⁾ことから、汚泥処理として消化工程を有する場合には、ノニルフェノールの含有量が高くなることが懸念された。消化工程の有無による含有量の挙動を示したものが図 4-6 である。消化工程を有する場合には、消化工程が無い場合に比較して、消化汚泥および脱水汚泥中の含有量は高くなる傾向が示され、消化工程でのノニルフェノールの増加が示唆された。ノニルフェノールの原因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については、消化工程の前後で顕著な変化²⁴⁾は確認できなかった。

なお、ビスフェノール A も消化工程によって増加する傾向がみられたが、分解過程については十分な知見が得られていない。

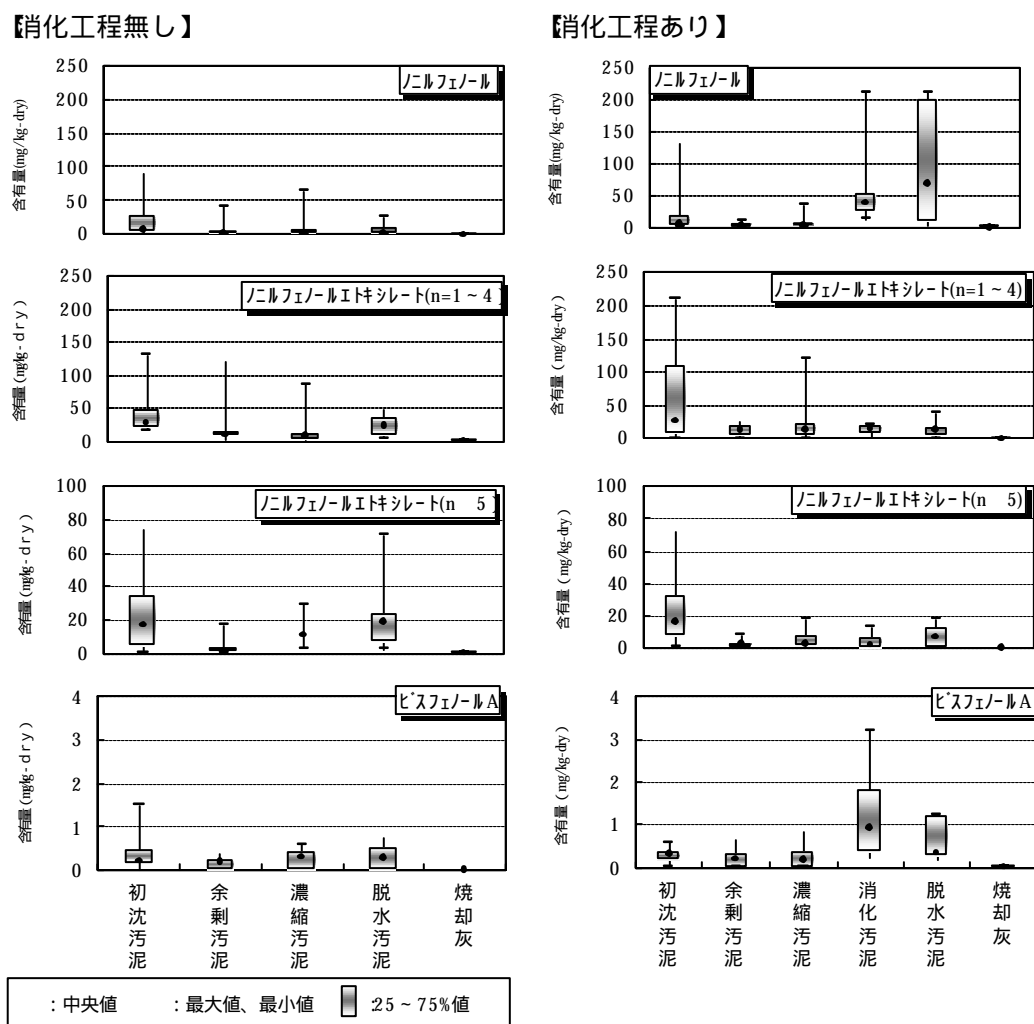


図 4-6 消化工程の有無による汚泥中のノニルフェノール等の含有量の挙動

注:消化なしのノニルフェノールエトキシレート(n=1~4)、濃縮汚泥は、調査検体数が3検体であり、25~75%値は表示せず

23) 高田ら, 「水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響」,水環境学会誌, Vol.21, No.4 (1998)

24) ノニルフェノールに形態変化する可能性のある物質としては、ノニルフェノキシ酢酸類(4-5で後述)がある。しかし、汚泥における分析方法が確認されていないことから、本調査においてはノニルフェノキシ酢酸類を含めた挙動は不明である。消化工程における挙動を把握するには、分析手法の開発検討および固形物(SS)収支を厳密に把握できる施設において、より詳細な調査が必要と思われる。

2) 汚泥焼却工程における挙動

平成 12 年度の調査において、2 処理場の汚泥焼却炉（脱水汚泥、焼却灰、排気ガス）のノニルフェノール、ビスフェノールA、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの3物質の挙動について調査を実施した結果を表 4-8 示す。

脱水汚泥は殆ど定量下限値以上の濃度が確認されている(表 4-7 参照)が、焼却灰では全ての物質で検出下限値未満であり、焼却排ガスについてもノニルフェノール、ビスフェノール A は検出下限値未満であった。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、定量下限値以上が確認されたが、投入されたフタル酸ジ-2-エチルヘキシルに対してごくわずかな割合²⁵⁾であった。このことから、調査を行った物質において、汚泥焼却工程で内分泌攪乱化学物質が大きく削減することが確認された。

表 4-8 汚泥焼却炉調査結果

調査対象物質	脱水汚泥 範囲(mg/kg-dry)	焼却灰 範囲(mg/kg-dry)	排気ガス 範囲(mg/Nm ³)
ノニルフェノール	2.7 ~ 100	n.d.	n.d.(>0.002)
ビスフェノールA	tr(0.32) ~ 0.8	n.d.	n.d.(>0.0002)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	15 ~ 47	n.d.	0.0001 ~ 0.0006

3) 返流水の濃度

下水処理場における返流水(汚泥処理工程からの分離液)は、通常、水処理工程へ戻されることとなる。返流水の水量は流入下水量の 1 ~ 3%程度であるが、濃度が高い場合には、水処理工程への負荷増大が懸念される。特に、集約汚泥処理施設においては、返流水の受け入れ先が一処理場に集約されることとなり、流入下水量に対する返流水の水量比も大きくなる。

本調査における測定結果より、流入下水と総合返流水(汚泥処理工程からの分離液を集約したもの)についての濃度を表 4-9 に示す。一般項目である SS、COD、TOC については、流入下水の中央値に対して、総合返流水の濃度が 3 ~ 4 倍となっているが、内分泌攪乱化学物質等は 2 倍以下であり、一般項目に比べ、対象物質の返流水の負荷割合が小さいことが確認された。特に、ノニルフェノールエトキシレートについては、流入下水に比べ 10%以下の濃度と小さいことが確認された。

²⁵⁾ 焼却排ガスの発生量は、投入汚泥 1kg-dry あたり約 10 ~ 30Nm³ である(6 処理場におけるヒアリング結果)。仮に、焼却炉への投入汚泥(脱水汚泥)中のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(15 ~ 47mg/kg-dry)が全て排ガス中に含まれると仮定し、投入汚泥当たりの排ガス量を 30Nm³/kg-dry すると、排ガスにおける濃度は 0.5 ~ 1.6mg/Nm³ となる。本調査結果の排ガス濃度はその 1000 分の 1 であり、投入量に対してごく僅かであると判断される。

しかしながら、返流水の濃度には、処理場によるばらつきも大きく、汚泥処理工程の処理方式あるいは運転状況等により、返流水濃度が高濃度となる可能性も考えられる。

表 4-9 流入下水および返流水の濃度

物質名	流入下水(A)		総合流入水(B)		濃度比 (B/A)
	範囲	中央値	範囲	中央値	
SS (mg/L)	70 ~ 550	160	91 ~ 1200	660	4.13
COD (mg/L)	53 ~ 210	79	51 ~ 430	270	3.42
TOC (mg/L)	53 ~ 230	83	58 ~ 590	310	3.73
ノニルフェノール (μg/L)	1.5 ~ 14	5.9	6.0 ~ 32	11	1.86
ビスフェノールA (μg/L)	0.04 ~ 9.6	0.85	0.04 ~ 1.9	0.6	0.71
フタル酸 ² -2-エチルヘキシル (μg/L)	3.3 ~ 36	12	0.3 ~ 93	21	1.75
ベンゾフェノン (μg/L)	0.06 ~ 0.53	0.19	0.1 ~ 0.42	0.27	1.42
ノニルフェノール (n=1~4) (μg/L)	11 ~ 75	35	6.8 ~ 29	17	0.49
イキシレート (n=5) (μg/L)	29 ~ 220	120	1.1 ~ 26	6.1	0.05
17-エストラジオール(ELISA法) (μg/L)	0.012 ~ 0.094	0.043	0.018 ~ 0.17	0.051	1.19

濃度比：中央値の濃度における「総合流入水(A) / 流入下水(B)」

(3) 下水処理場におけるマスバランス

1) マスバランスの検討方法

下水処理場における負荷量の挙動を把握するために、流入負荷量を1とした場合について、初沈汚泥および余剰汚泥を含めた水処理工程の挙動を検討するものとした。水処理工程における挙動については、処理方式にも大きく影響していることが考えられるため、我が国で最も多く採用されている標準活性汚泥法についてデータを整理した。また、データ整理においては、汚泥のサンプリング誤差、分析上の誤差の課題もあるが、固形物量や負荷量の妥当性を検討したうえでマスバランスを算出するものとした。

マスバランスの算出においての計算過程を以下に示す。

実態調査において、水処理プロセスの各工程および最初沈殿池汚泥、余剰汚泥の調査を実施した処理場について、各工程の水量・汚泥量を調査し、測定値より負荷量を算出。

SS について、初沈においては初沈での減少負荷量と初沈引き抜き負荷量との乖離が大きく、初沈汚泥のサンプリング誤差が主たる原因と推測。反応タンクから終沈においては、反応タンクでのSSおよびBOD収支検討結果と余剰汚泥負荷量とで概ね一致しており、妥当と判断。

初沈においては、沈殿作用のみで内分泌攪乱化学物質の分解や形態変化等の挙動はないものと仮定し、初沈での減少負荷量を初沈汚泥の負荷量とする。

汚泥の分析誤差の可能性を考慮し、初沈で除去された固形物を初沈汚泥の固形物量としてSS収支を合わせ、汚泥濃度の測定値を用いた負荷量、初沈での減少負荷量との比算出し、この平均値を補正係数とする(初沈流入水、初沈流出水、初沈汚泥のデータが揃っている31セットの結果を使用)。

終沈からの流出負荷量については、測定値を用いて算出。

余剰汚泥の負荷量については、測定値を用いて算出した負荷量に、補正係数を乗じて算出。

流入を1として、各工程の負荷量比を算出。

集計にあたっては、標準活性汚泥法としてデータの揃っている11セットを抽出し、各工程の負荷量比の中央値および25～75%を整理。

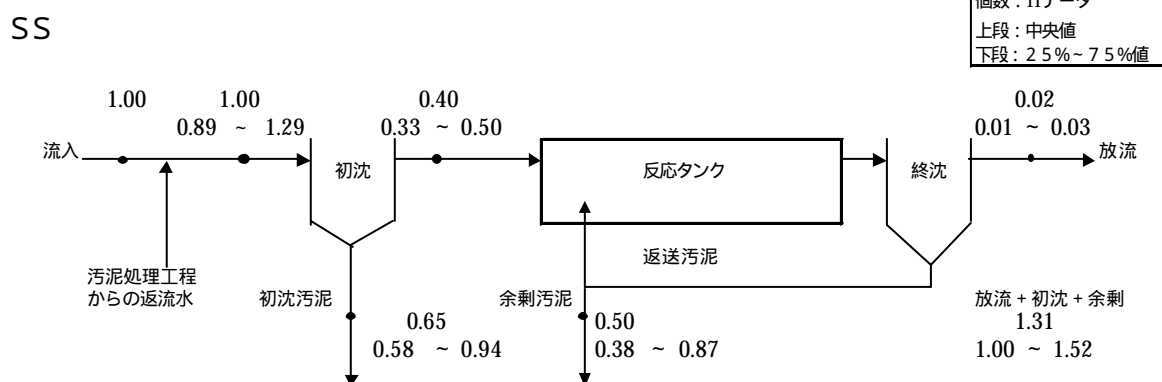


図 4-7 マスバランス検討における SS 収支図

2) 下水処理場におけるマスバランスの検討

実態調査結果より、標準活性汚泥法における下水処理場での内分泌攪乱化学物質の水処理系における収支について、流入負荷量を1として各工程の挙動を模式図で現したものが図4-8である。なお、マスバランスは検討を行った11データについてそれぞれ実施しており、図4-8には、各工程で算出された値の中央値および25～75%値の範囲を示している。

全ての物質で、流入に比べ、放流で減少しており、概ね大きな低減効果がみられた。最初沈殿池においては、物質によって挙動が異なるが、一部が初沈汚泥として汚泥処理工程に移行していることが示されている。また、反応タンクから最終沈殿池の工程については、一部が終沈流出水中に含まれて排出されており、余剰汚泥に含まれて汚泥処理工程に移行している割合も存在する。

すなわち、下水処理場に流入してくる内分泌攪乱化学物質の負荷は、水処理工程から終沈流出水として公共用水域等に排出される負荷と、初沈汚泥および余剰汚泥として汚泥処理工程に移行する負荷とに分けられる。

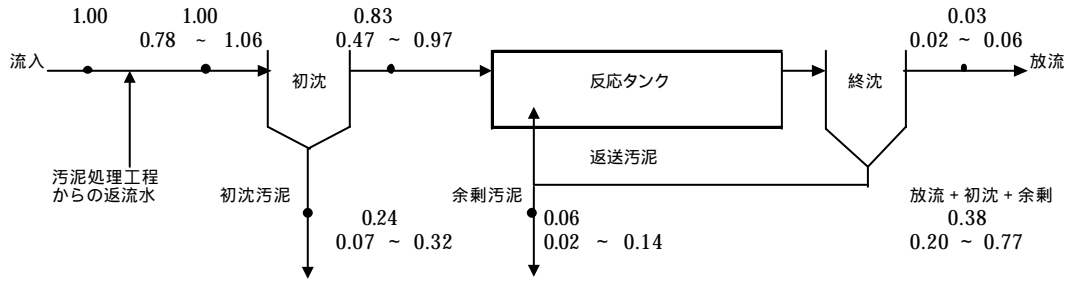
ノニルフェノールについてみると、最初沈殿池で流入負荷の20%程度減少し、反応タンクにおいてさらに80%程度減少し、終沈流出水中の負荷はごく僅かである。余剰汚泥によって排出される負荷量は反応タンクで除去された量より小さく、水処理工程で減少している

ことが伺える。放流水，初沈汚泥，余剰汚泥の中央値を合計した水処理系からの負荷は約 0.4 であり，処理によって低減することを示している。

流入負荷量 1 に対して，処理水と発生汚泥（初沈汚泥，余剰汚泥）を加えた流出計の中央値をみると，ノニルフェノール，ビスフェノール A，ノニルフェノールエトキシレートについては 0.1 ~ 0.5 程度であり，下水処理場の処理の過程で大きく減少している。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この値が 0.7 程度，終沈流出水で 0.1 程度，初沈汚泥として 0.3 ~ 0.4 程度となっており，特に汚泥系移行する割合が比較的高くなっている。また，ベンゾフェノンおよび 17 β -エストラジオールについては，終沈流出水が 0.2 ~ 0.4 と処理水中に残留する割合は大きいですが，処理水と発生汚泥を加えた流出計で 0.6 ~ 0.8 程度と全体的には低減効果がみられた。

ノニルフェノール

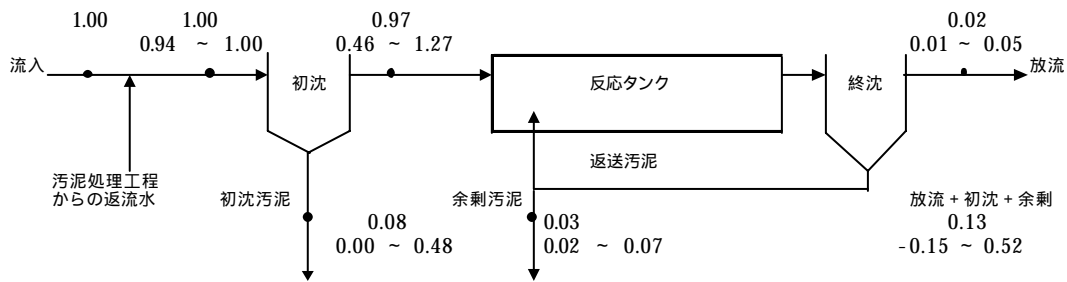
個数: 11データ
上段: 中央値
下段: 2.5% ~ 7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25 ~ 75%値)

ノニルフェノールエトキシレート (n= 1 ~ 4)

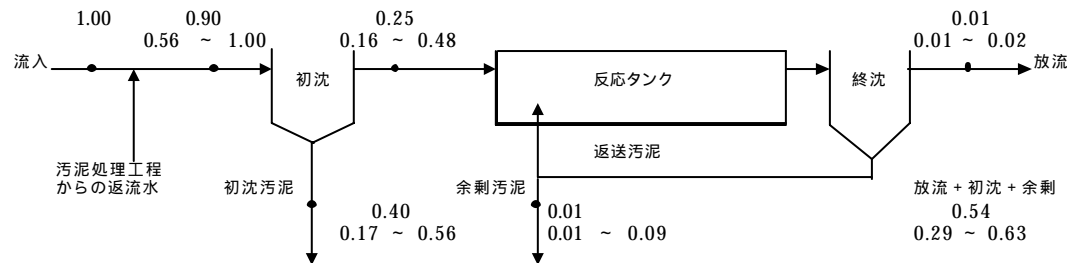
個数: 11データ
上段: 中央値
下段: 2.5% ~ 7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25 ~ 75%値)

ノニルフェノールエトキシレート (n= > 5)

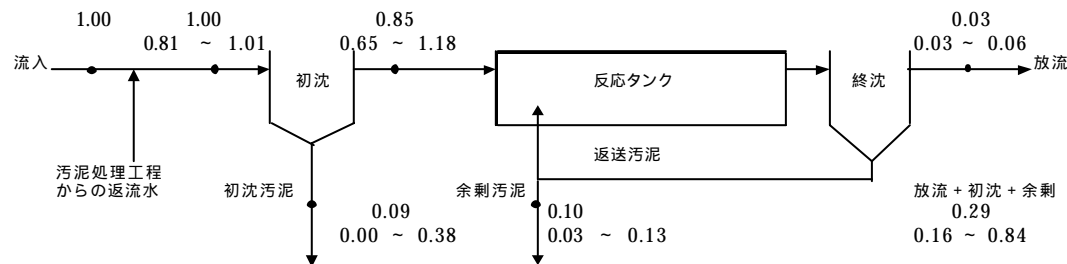
個数: 11データ
上段: 中央値
下段: 2.5% ~ 7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25 ~ 75%値)

ビスフェノールA

個数: 11データ
上段: 中央値
下段: 2.5% ~ 7.5%値

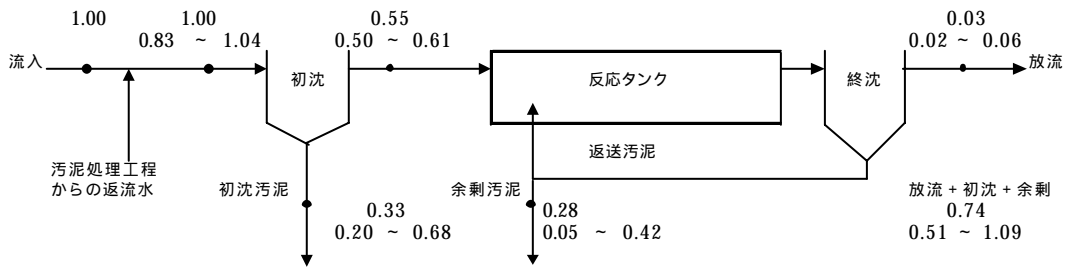


SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25 ~ 75%値)

図 4-8(1) 水処理工程における負荷量の挙動 (標準活性汚泥法)

フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル

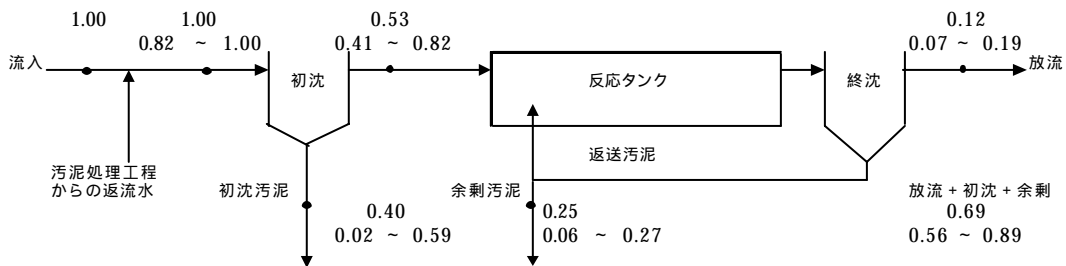
個数：11データ
上段：中央値
下段：2.5%～7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25～75%値)

アジピン酸ジ - 2 - エチルヘキシル

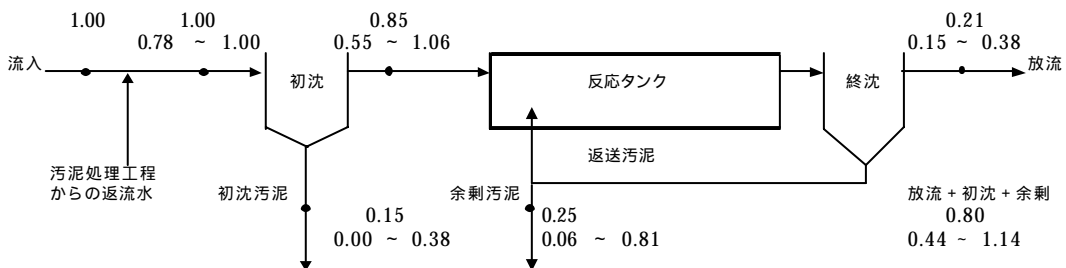
個数：11データ
上段：中央値
下段：2.5%～7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25～75%値)

ベンゾフェノン

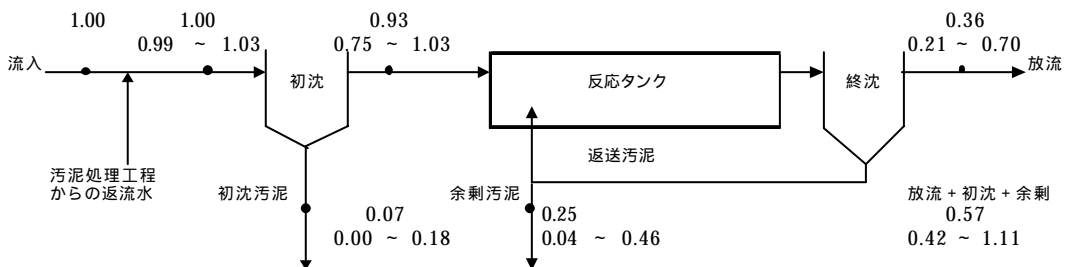
個数：11データ
上段：中央値
下段：2.5%～7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25～75%値)

17 - エストラジオール<ELISA法>

個数：11データ
上段：中央値
下段：2.5%～7.5%値



SS収支を合わせ、分析上の誤差等を考慮して補正したデータ(標準法:11処理場)による結果概要(中央値および25～75%値)

図 4-8(2) 水処理工程における負荷量の挙動 (標準活性汚泥法)

4.4 高度処理による低減効果

(1) 高度処理における挙動

放流先の水質保全や処理水の再利用のため、窒素・リンの低減を目的とした生物学的な高度処理や、生物処理の後段に付加する砂ろ過、オゾン、活性炭、MF膜、RO膜等の物理化学的な高度処理が一部の処理場において採用されている。本調査では、生物処理工程の後段に付加されるこれらの物理化学的な高度処理によって、調査対象物質がどの程度低減されているかについて、平成11年度から平成12年度の2年間にわたって調査を行った。

前述のように最終沈殿池までの生物処理工程において、殆どの物質において概ね大きい低減効果があり、定量下限値付近あるいはそれ以下の濃度となっている場合が多い。高度処理工程の各プロセス毎に、処理前と処理後について、定量下限値以上の濃度で確認された割合および濃度の範囲を比較したものが表4-10である。砂ろ過については、本来の除去目的である浮遊物質の砂ろ過工程流入水濃度が小さくその除去率が小さいケースが多かったことから、処理前後の濃度範囲等に大きな変化がない。オゾン、活性炭、RO膜においては、定量下限値以上の濃度が確認された検体の割合が、処理前に比べ処理後で低くなっており、定量下限値未満まで低減する効果が確認された。

また、各々の高度処理工程への流入水が定量下限値以上の濃度である調査結果について整理し、高度処理前と処理後の濃度範囲を各物質毎に図4-9に示した。作図には、表4-10に示す各プロセスの流入前において定量下限値以上のデータを用いており、単位プロセスとしてのデータ数は少ないため、低減効果の定量化は困難である。

生物処理工程に付加される物理化学的な高度処理プロセスにより、調査対象物質の更なる低減が認められた。特に、オゾン、活性炭、RO膜では殆どの物質において低減効果が確認された。

これらの結果より、物理化学的な高度処理は生物処理工程に付加することで、更なる低減が期待できることが確認された。しかしながら、ベンゾフェノン、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、17 β -エストラジオール、エストロンなどの一部の物質では、濃度は低減するものの、定量下限値以上で処理水中に残留する場合もあった。

表 4-10 高度処理で定量下限値以上の濃度で確認された割合および濃度範囲

単位 SS,CODはmg/L, 他の物質は μg/L

物質名	定量 下限値	砂ろ過		オン		活性炭		MF膜		RO膜	
		処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
SS	1	<1~8 (27/30)	<1~4 (7/30)	<1~3 (2/7)	<1~1 (1/7)	<1 (0/2)	<1 (0/2)	<1 (0/1)	<1 (0/1)	-	-
COD	1	5.4~10 (13/13)	4.7~9.7 (13/13)	4.7~11 (15/15)	3.1~9.7 (15/15)	6.0~6.3 (2/2)	3.8~4.9 (2/2)	7.7 (1/1)	6.1 (1/1)	-	-
ノルフェノール	0.3	n.d.~0.3 (1/30)	n.d.~tr(0.2) (0/30)	n.d.~0.6 (2/15)	n.d.~tr(0.2) (0/15)	n.d.~tr(0.2) (0/6)	n.d.~tr(0.1) (0/6)	n.d. (0/1)	n.d. (0/1)	n.d.~tr(0.1) (0/4)	n.d.~tr(0.1) (0/4)
ビスフェノールA	0.03	n.d.~0.33 (13/30)	n.d.~0.21 (8/30)	n.d.~0.21 (6/15)	n.d.~0.13 (1/15)	n.d.~0.11 (3/6)	n.d.~0.05 (2/6)	n.d. (0/1)	n.d. (0/1)	tr(0.01)~0.09 (1/4)	n.d.~0.04 (1/4)
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	0.6	n.d.~1.9 (10/30)	n.d.~2.8 (5/30)	n.d.~2.8 (4/15)	n.d.~0.7 (2/15)	n.d.~tr(0.5) (0/6)	n.d. (0/6)	tr(0.2) (0/1)	n.d. (0/1)	n.d.~1 (1/4)	n.d.~tr(0.4) (0/4)
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.03	n.d.~0.05 (2/16)	n.d.~0.19 (2/16)	n.d.~0.03 (1/8)	n.d.~tr(0.02) (0/8)	n.d. (0/4)	n.d.~tr(0.01) (0/4)	-	-	n.d.~0.01 (0/3)	n.d.~n.d. (0/3)
ベンゾフェノン	0.03	n.d.~0.22 (8/15)	n.d.~0.13 (7/15)	tr(0.01)~0.13 (5/8)	n.d.~0.12 (2/8)	n.d.~0.12 (2/3)	n.d.~tr(0.02) (0/3)	tr(0.01) (0/1)	tr(0.02) (0/1)	n.d.~0.03 (1/2)	tr(0.01)~tr(0.02) (0/2)
ノルフェノールエトキシレート (n=1~4)	0.6	n.d.~9.1 (9/14)	n.d.~10 (7/14)	n.d.~27 (2/6)	n.d.~1.0 (3/6)	n.d.~1.1 (1/3)	n.d.~tr(0.4) (0/3)	2.1 (1/1)	1.9 (1/1)	0.4~1.4 (1/2)	tr(0.4)~tr(0.5) (0/2)
ノルフェノールエトキシレート (n=5)	0.6	n.d.~3.0 (2/14)	n.d.~1.6 (2/14)	n.d.~1.0 (2/6)	n.d.~tr(0.3) (0/6)	n.d.~tr(0.3) (0/3)	n.d.~n.d. (0/3)	n.d. (0/1)	n.d. (0/1)	n.d.~tr(0.2) (0/2)	n.d.~tr(0.3) (0/2)
ノルフェノキシ酢酸 (NP1EC)	1.5	n.d.~3.8 (2/8)	n.d.~4.3 (1/8)	n.d.~4.8 (1/4)	n.d.~tr(0.8) (0/4)	n.d.~4.3 (1/2)	n.d.~3.6 (1/2)	tr(1) (0/1)	tr(1) (0/1)	-	-
ノルフェノールモノエトキシ酢酸 (NP2EC)	1.5	tr(1.4)~5.6 (7/8)	tr(0.8)~7.4 (6/8)	tr(1.3)~22 (3/4)	n.d.~2.3 (2/4)	n.d.~5.9 (1/2)	n.d.~5.1 (1/2)	3.8 (1/1)	3.2 (1/1)	-	-
ノルフェノールジエトキシ酢酸 (NP3EC)	1.5	tr(0.8)~7.8 (7/8)	1.9~11 (8/8)	1.9~19 (4/4)	tr(1.0)~4.3 (2/4)	1.9~4.0 (2/2)	tr(1.1)~3.4 (1/2)	6.7 (1/1)	5.6 (1/1)	-	-
17-エストラジオール (ELISA法)	0.0006	0.0012~0.064 (24/24)	n.d.~0.044 (22/24)	n.d.~0.029 (12/13)	n.d.~0.019 (4/13)	n.d.~0.023 (4/6)	n.d.~0.0082 (2/6)	0.026 (1/1)	0.021 (1/1)	0.0012~0.021 (4/4)	n.d.~n.d. (0/4)
17-エストラジオール (LC/MS/MS法)	0.0015	n.d.~tr(0.0014) (0/8)	n.d.~0.0025 (1/8)	n.d. (0/4)	n.d. (0/4)	n.d.~0.0025 (1/2)	n.d.~tr(0.0008) (1/2)	n.d. (0/1)	n.d. (0/1)	-	-
エストロ (LC/MS/MS法)	0.0015	tr(0.0009) ~0.081 (5/8)	n.d.~0.05 (3/8)	tr(0.0011) ~0.0042 (3/4)	tr(0.0005) ~tr(0.0014) (0/4)	tr(0.0008) ~0.05 (1/2)	0.0019~0.01 (1/2)	tr(0.0013) (0/1)	tr(0.0011) (0/1)	-	-

・()内は、定量下限値以上の検体数 / 調査検体数
 ・-は調査検体数が0のもの

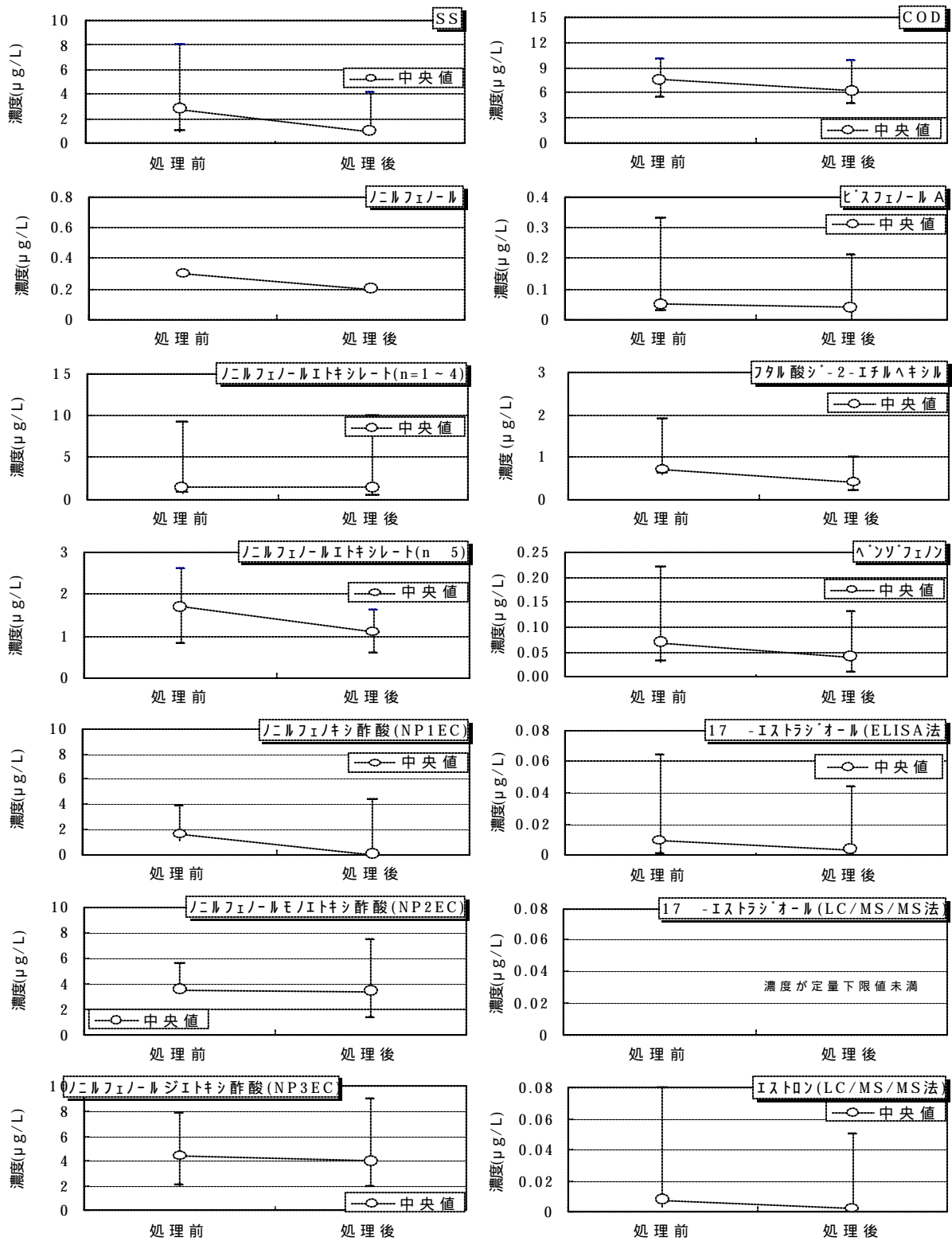


図 4-9(1) 高度処理工程における挙動(砂ろ過)
 (処理前の濃度が定量下限値以上の測定値を示す)

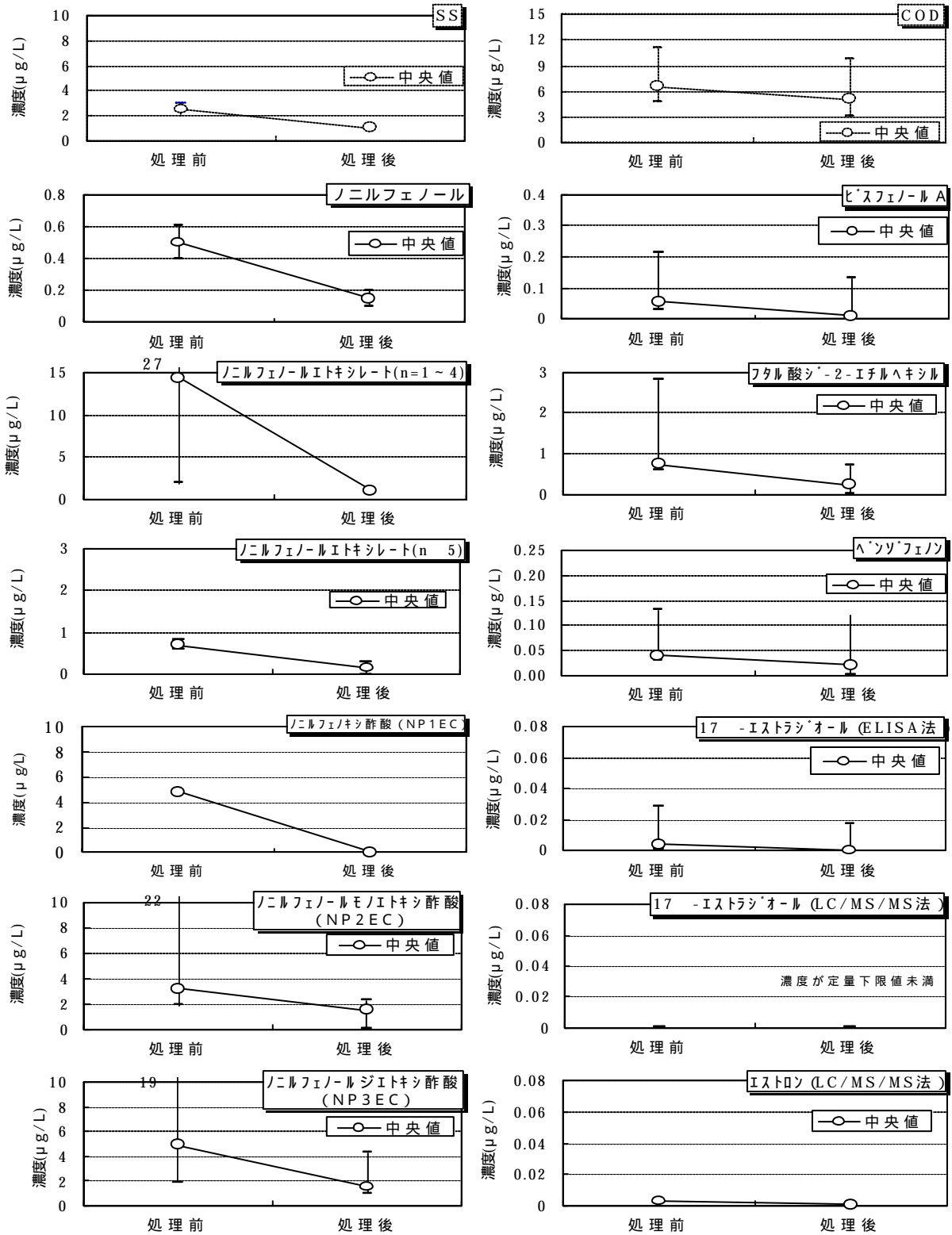


図 4-9(2) 高度処理工程における挙動(オゾン)
 (処理前の濃度が定量下限値以上の測定値を示す)

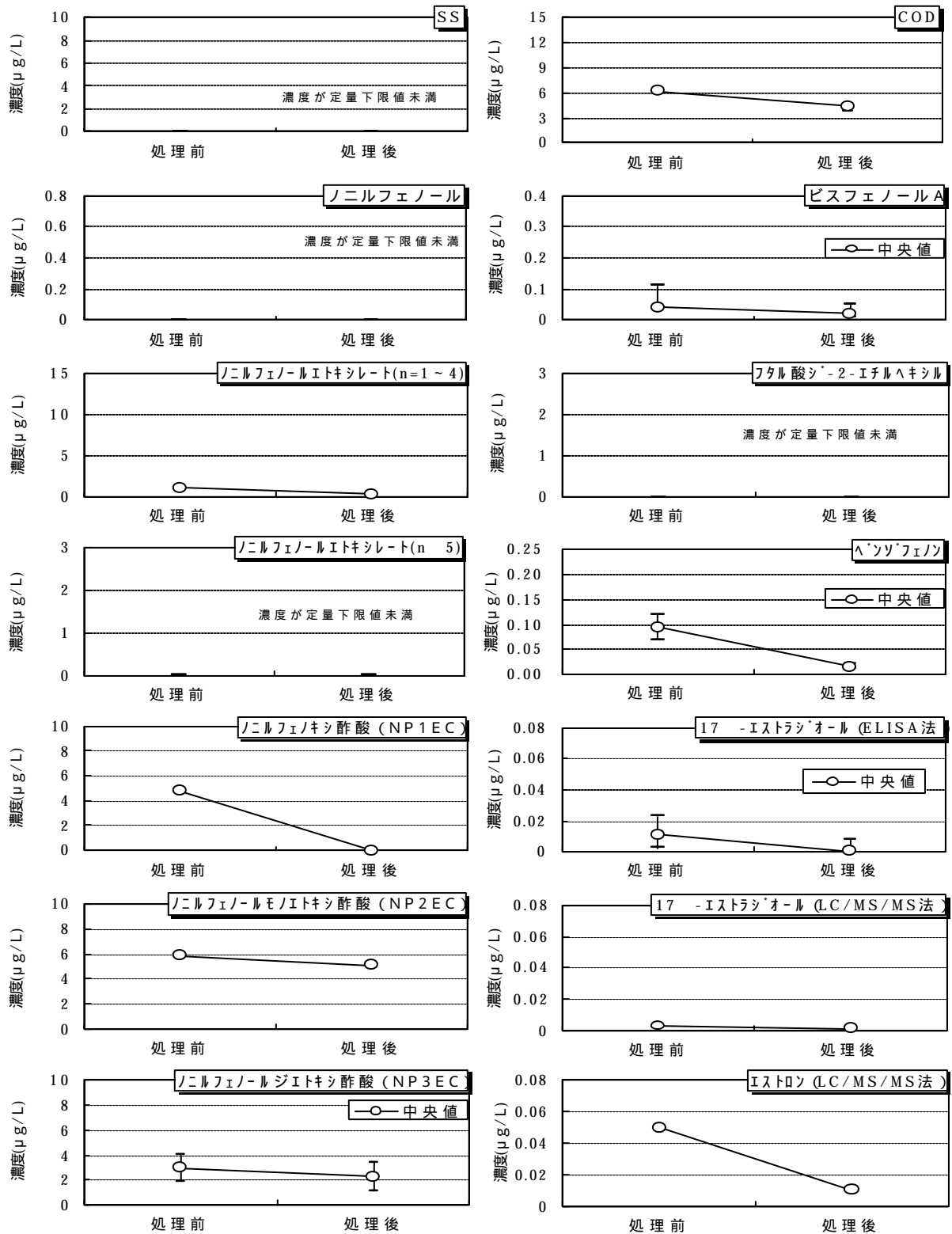


図 4-9(3) 高度処理工程における挙動(活性炭)
 (処理前の濃度が定量下限値以上の測定値を示す)

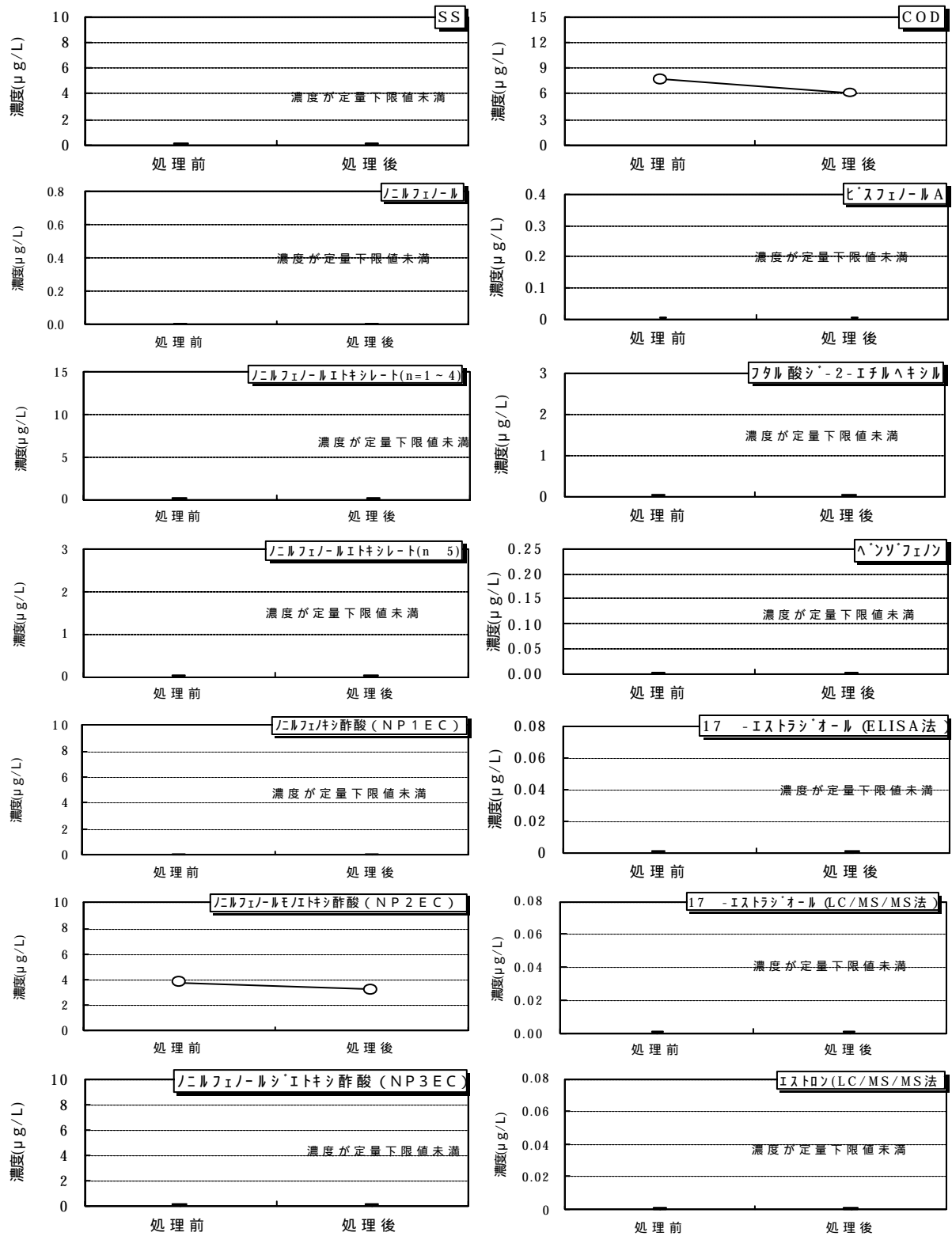


図 4-9(4) 高度処理工程における挙動(MF 膜)
(処理前の濃度が定量下限値以上の測定値を示す)

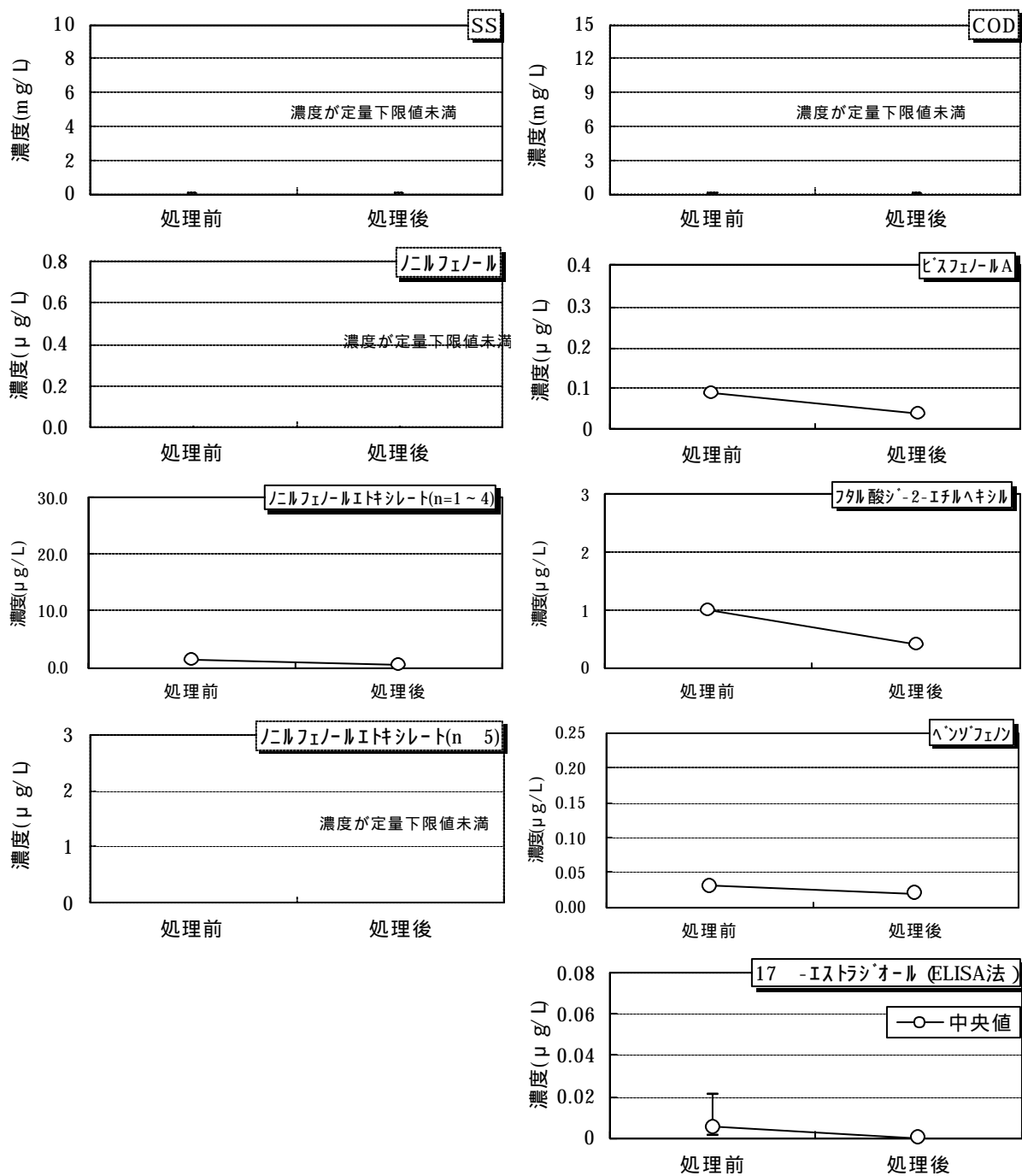


図 4-9(5) 高度処理工程における挙動(RO 膜)
 (処理前の濃度が定量下限値以上の測定値を示す)

(2) 高度処理の効果

実際の高度処理では、複数の単位プロセスが組み合わせられることが多い。生物処理工程で他と比較して残存する割合の高かったベンゾフェノンと17-エストラジオールに着目して、砂ろ過、オゾン、活性炭、RO膜等の組み合わせ処理における濃度の挙動を、図4-10に示した。生物処理工程での低減率が他の物質に比較して低かったベンゾフェノンや17-エストラジオール(ELISA法)についても、これらの高度処理による除去効果が認められた。

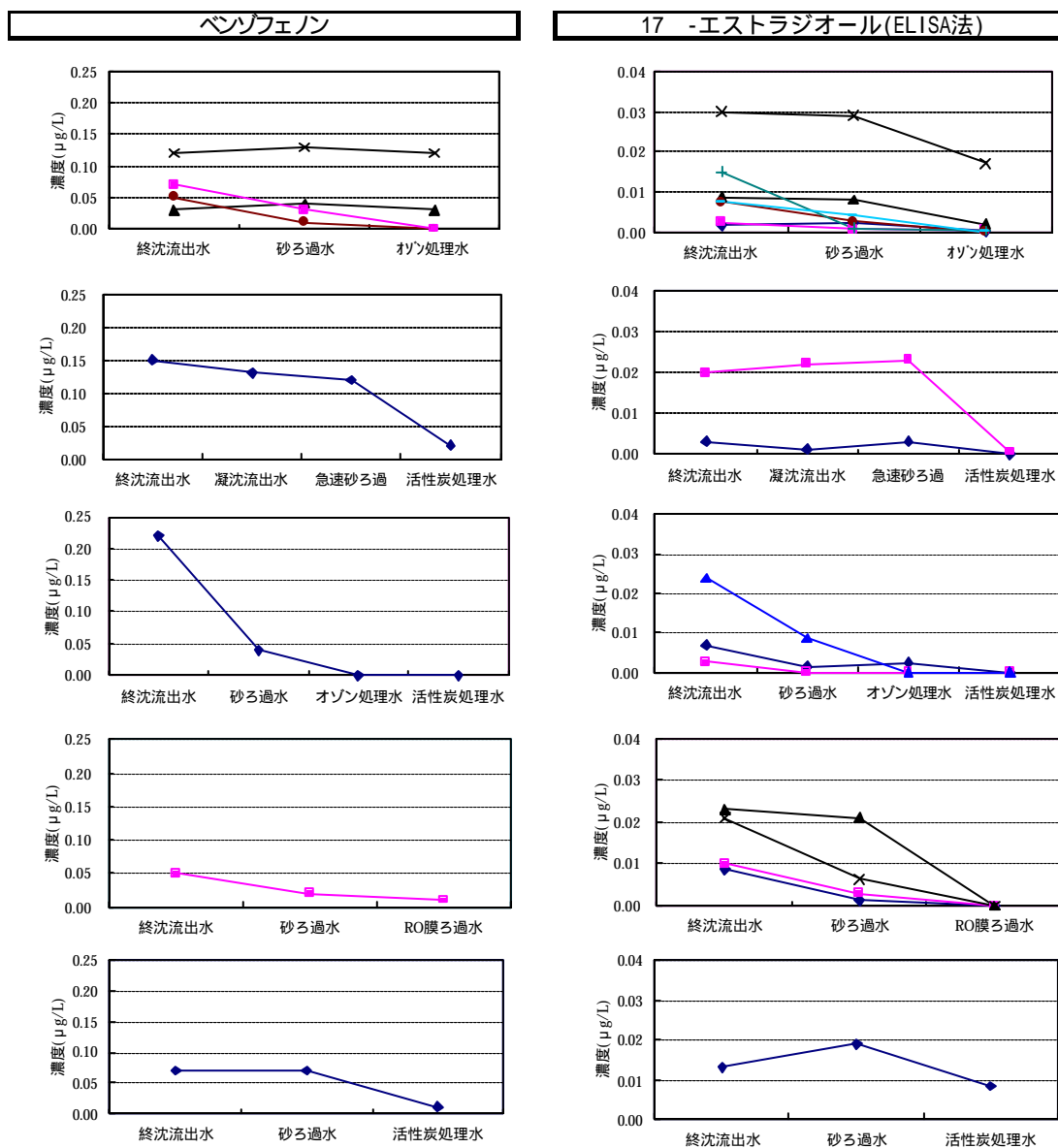


図4-10 ベンゾフェノンおよび17-エストラジオールの高度処理における挙動
(終沈流出水が定量下限値以上の場合に、処理場毎の折れ線グラフとする)

高度処理方法の一つであるオゾン処理法について、図 4-11 は異なる処理場でのオゾン注入量とオゾン処理工程における各物質の減少率の関係を示している。また、図 4-12 にオゾン注入量を 5mg/L で 2 分割した時の各物質の減少率の中央値を示している。調査箇所が限られており、今回の調査では十分ではないものの、オゾン注入量が高いほど、多くの物質で減少率も高く安定している傾向が見られ、注入量として概ね 5mg/L 以上では 5mg/L 未満と比べると減少率も高く安定していた。

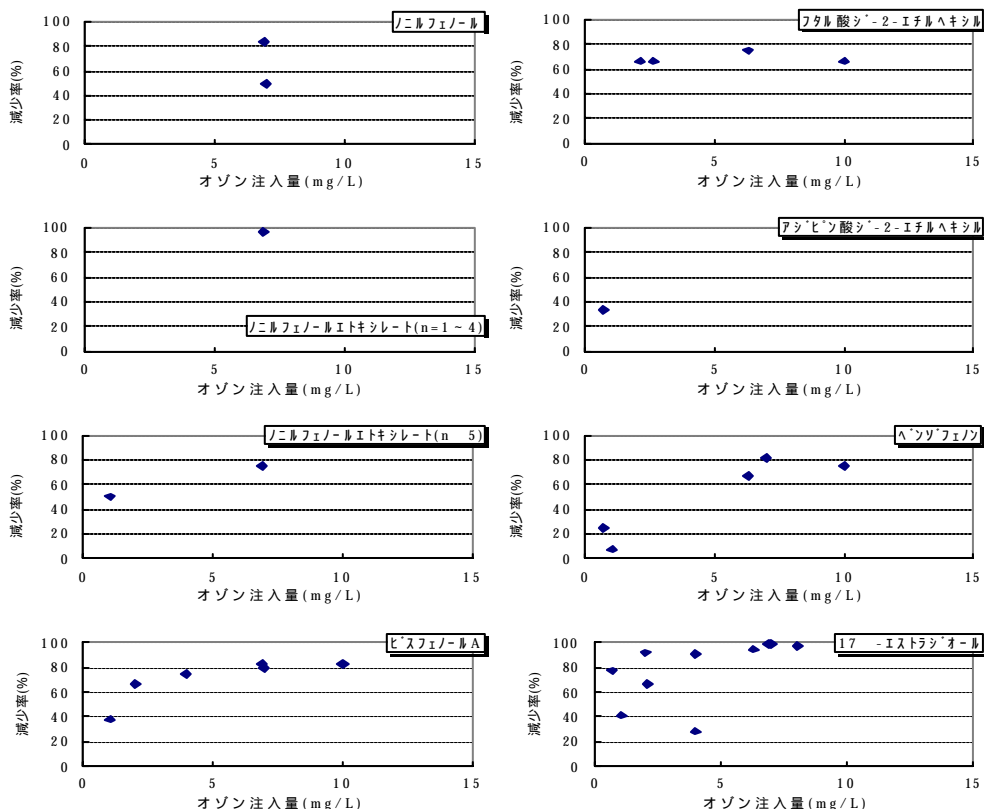


図 4-11 オゾン処理工程におけるオゾン注入量と減少率との関係

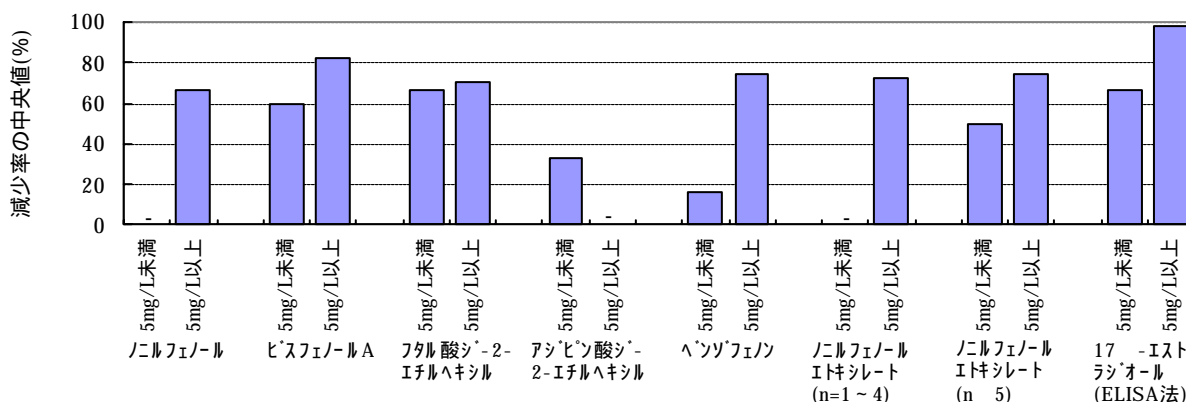


図 4-12 オゾン処理工程におけるオゾン注入量と減少率中央値

4.5 下水処理場における形態変化の把握

(1) ノニルフェノール関連物質の挙動の把握

流入下水中に含まれるノニルフェノールエトキシレートは、下水処理工程でノニルフェノールに形態変化するとされている。また、ノニルフェノールエトキシレートからノニルフェノールへの中間生成体であるノニルフェノキシ酢酸類は、この形態で公共用水域へ放流された場合、水環境中でノニルフェノールへ形態変化する可能性があると考えられる。ノニルフェノールエトキシレートの分解経路を図4-13に示す。

平成12年度には、ノニルフェノキシ酢酸類についても測定を行い、その結果をノニルフェノール換算濃度²⁶⁾として表4-11および図4-14に示した。物質の構成比をみると、流入下水中ではノニルフェノールエトキシレートの割合が大きいが、処理水中では、中間生成体であるノニルフェノキシ酢酸類の割合が大きくなっている。このことから、下水処理工程内で、形態変化が進んでいることが示唆された。

なお、濃度としては、ノニルフェノール換算で9割以上減少しており、下水処理場はノニルフェノールの関連物質を含めて大きな低減効果を有していることが確認された。

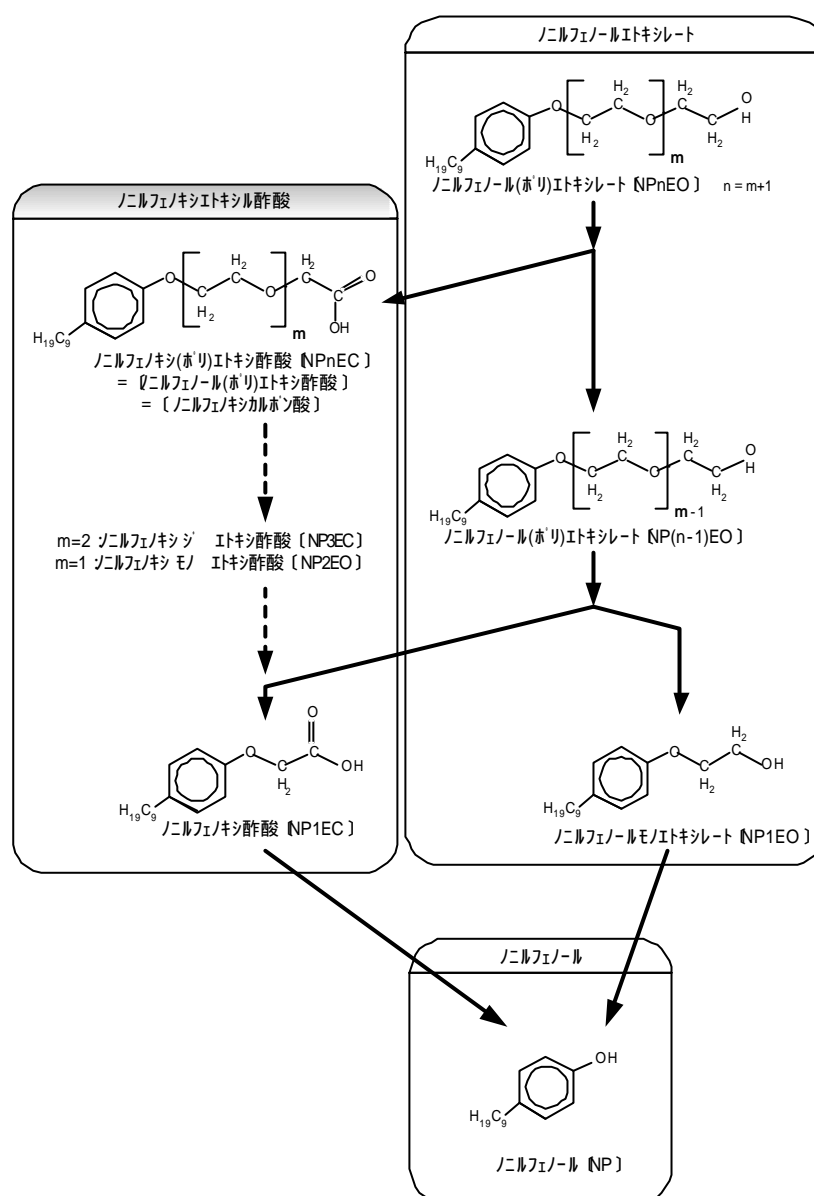


図4-13 ノニルフェノール関連物質の分解経路

²⁶⁾ ノニルフェノール関連物質が全てノニルフェノールに分解した(1モルの関連物質から1モルのノニルフェノールが生成)と仮定した場合の濃度

表 4-11 水処理工程におけるノニルフェノール換算濃度および構成比 (中央値)

単位: $\mu\text{g/L}$

物質名	換算係数	測定濃度				換算濃度			
		流入下水	初沈流入水	初沈流出水	終沈流出水	流入下水 (構成比)	初沈流入水 (構成比)	初沈流出水 (構成比)	終沈流出水 (構成比)
ノニルフェノール	1	2.8	2.3	1.4	n.d.	2.80 (3%)	2.30 (3%)	1.40 (3%)	0.00 (0%)
ノニルフェノキシ酢酸	0.791	0.85	0.85	1.0	1.0	0.67 (1%)	0.67 (1%)	0.79 (2%)	0.79 (9%)
ノニルフェノールモノエトキシ酢酸	0.683	73	44	24	3.6	49.86 (51%)	30.05 (35%)	16.39 (32%)	2.46 (29%)
ノニルフェノールジエトキシ酢酸	0.601	20	17	13	6.4	12.02 (12%)	10.22 (12%)	7.81 (15%)	3.85 (45%)
ノニルフェノールエトキシレート(n=1~4)	0.714	23	27	16	2.1	16.42 (17%)	19.28 (22%)	11.42 (23%)	1.50 (17%)
ノニルフェノールエトキシレート(n=5)	0.333	48	71	38	n.d.	15.98 (16%)	23.64 (27%)	12.65 (25%)	0.00 (0%)
計						97.75	86.16	50.46	8.60

H12に各工程で調査を実施した12処理場(のべ数)の中央値

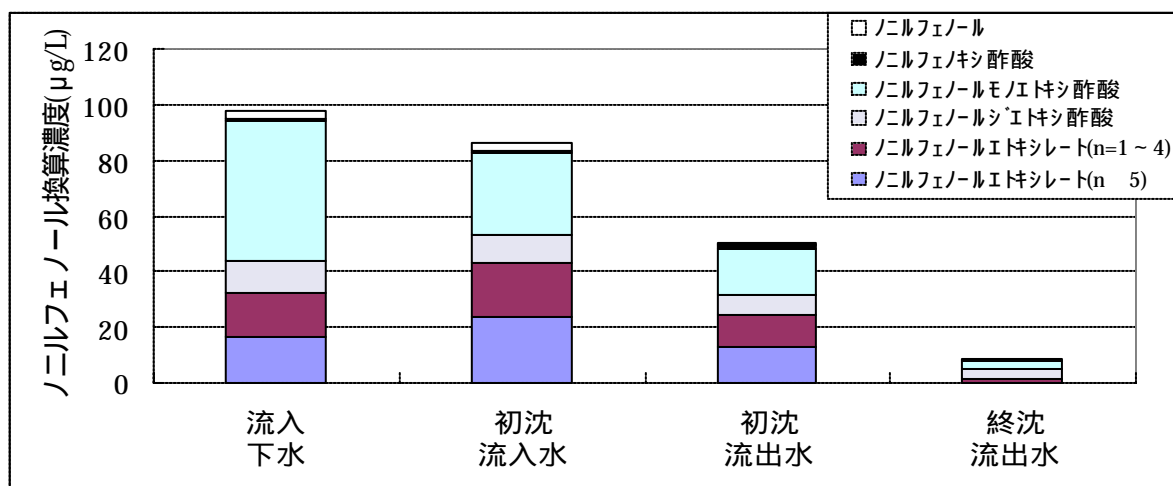


図 4-14 ノニルフェノール関連物質の挙動(中央値)

また、生物処理工程の後段に付加される物理化学的な高度処理プロセスにおけるノニルフェノール関連物質について図 4-15 に示しているが、ノニルフェニール換算濃度としても低減効果を有していることが確認された。

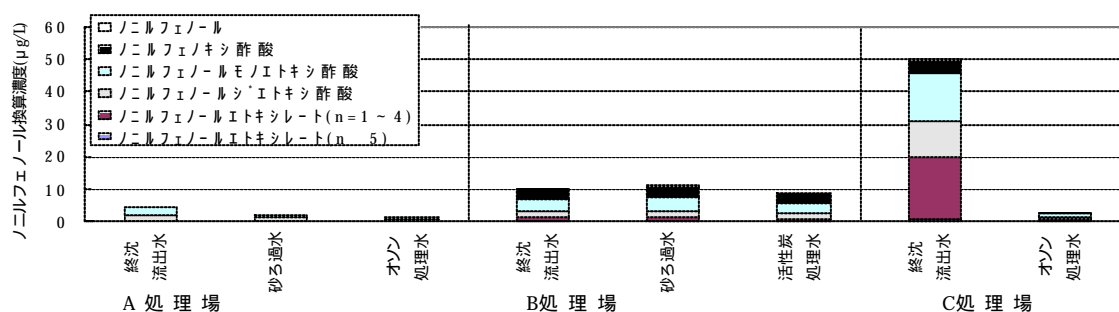


図 4-15 高度処理におけるノニルフェノール関連物質の挙動

(2) エストロゲンの測定方法の検討

平成 10 年度から平成 11 年度においては,17-エストラジオール²⁷⁾は ELISA 法(酵素免疫測定法)により測定した。この方法は検出感度がよく,簡便であるという利点があることから,内分泌攪乱化学物質調査にこれまで採用してきた。しかしながら,この方法では,構造が類似している物質(エストロンやエストリオール等)が共存する場合にそれらを合わせて測定し,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する可能性もあり,測定値の信頼性について課題があるとの指摘²⁸⁾もなされている。

また,17-エストラジオールはエストロンと相互に変化する形態であることや,抱合体が分解して 17-エストラジオールとなることがあり,下水処理過程において形態変化することが考えられる。このため,17-エストラジオール以外にもエストロン等の形態を把握することが必要と考えられる。

平成 12 年度調査においては,17-エストラジオールについて従来の ELISA 法に加え,LC/MS/MS 法による分析も行い,測定方法による違いを検討するとともに,エストロンおよび合成女性ホルモンであるエチニルエストラジオールの実態を把握した。

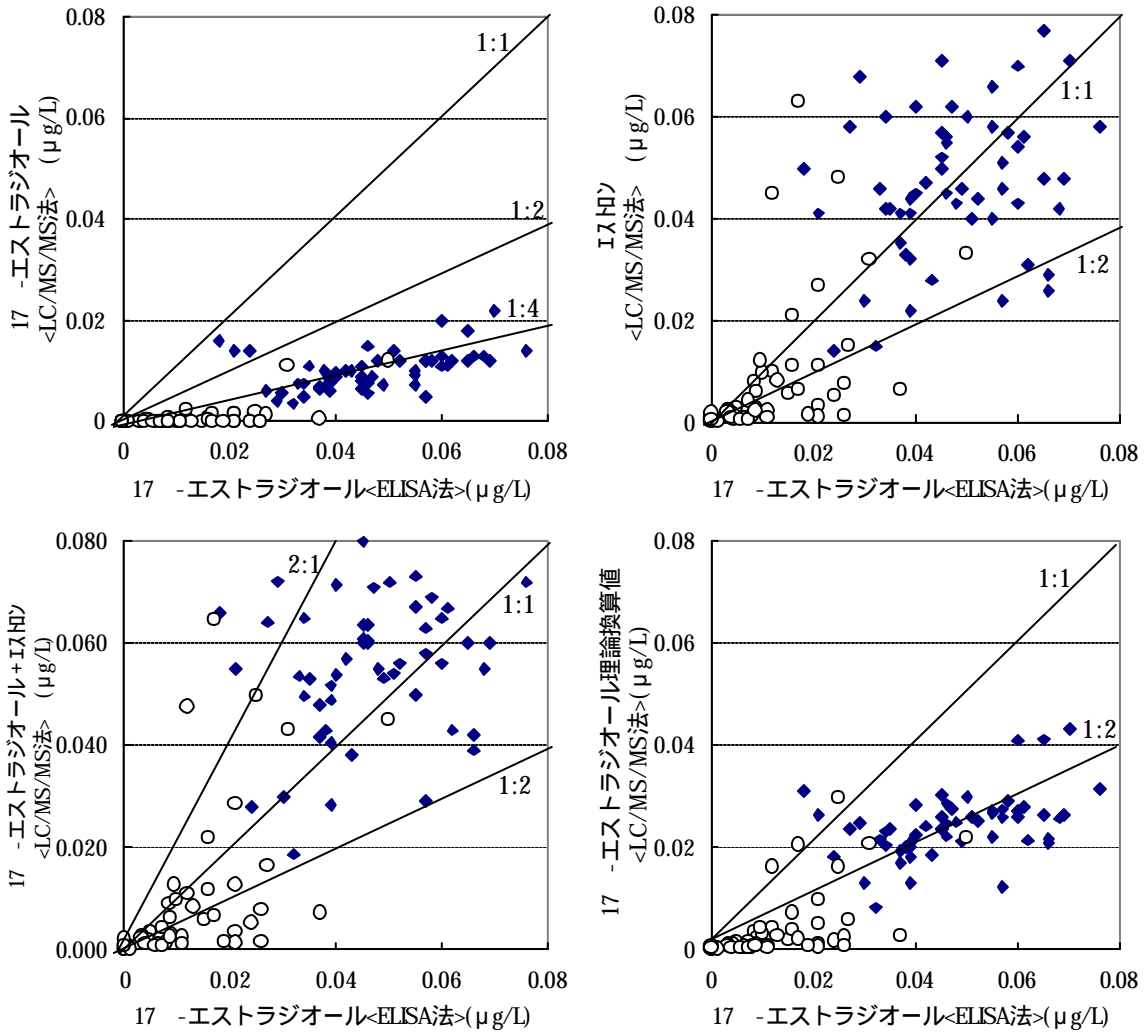
両者の測定方法の比較結果を図 4-16 に示した。両者に相関もみられているものの,ELISA 法では,LC/MS/MS 法に比較して 4~5 倍程度高い値となる傾向がある。なお,エストロン(LC/MS/MS 法)の濃度は,17-エストラジオールの 3~5 倍程度であることから,ELISA 法による 17-エストラジオール濃度と,LC/MS/MS 法によるエストロン濃度および 17-エストラジオールとエストロン濃度の和との間にも結果的には相関がみられた。

機器分析法(LC/MS/MS 法,GC/MS 法など)では,測定対象とする物質の同定や定量性に優れる等の長所を有するが,前処理操作が煩雑で高度な分析技術を必要とすること,また分析費用が高価である等の短所を持っている。

このようなことから,例えば,機器分析法の他に,日常的な管理への ELISA 法の利用など,目的に応じて機器分析法と ELISA 法の特徴を理解して使い分けることが必要と考えられる。

²⁷⁾ 動物のエストロゲンはエストロン(E1),エストラジオール(E2),エストリオール(E3)の 3 物質が主要な形であり,E2 の作用が最も強い。これらエストロゲンの他に,構造的に 3 位あるいは 17 位等に硫酸またはグルクロン酸等が結合した抱合体でも存在しているが作用としては極めて弱い。通常,抱合体として尿に排出される。

²⁸⁾ 1999.9 日本分析化学会公開シンポジウム(彼谷「河川水中のエストロジェン等の分析方法と生物検定法との関係」),平成 11 年第 3 回東京都内分泌かく乱化学物質専門家会議(議事録),1999.9.8 共同通信ニュース速報,など



:流入下水, 初沈流入水, 初沈流出水 終沈流出水, 高度処理水, 放流水

図 4-16 実態調査における 17 -エストラジオールの分析方法による測定結果の比較

(3) エストロゲンの挙動の把握

エストロゲンの挙動について検討するために、土木研究所において報告された組み換え酵母を用いたエストロゲン活性値と17 -エストラジオール理論活性値の概念を用いて、エストロンおよび 17 -エストラジオール、エチニルエストラジオールのエストロゲン作用の大きさを評価した。その結果を、17 -エストラジオール理論換算量²⁹⁾の挙動として表 4-12 および図 4-17 に示した。

処理水においては、エストロンおよび 17 -エストラジオールとも大きく減少しており、土

²⁹⁾ エストロゲンの活性(女性ホルモンの作用の強さ)を 17 -エストラジオール(E2)濃度に換算した場合の測定物質のエストロゲンの合計値。17 -エストラジオールの活性値を1.0 として、エストロンの 17 -エストラジオール換算値(活性等量)を0.3 として算出している。参考:矢古宇靖子ら「組み換え酵母を用いた下水中のエストロゲン活性の測定」環境工学論文集,Vol.36 ,pp199-208,1999

木研究所が報告²⁹⁾しているように、下水処理場は17-エストラジオール理論活性値としても大きな低減効果を有していることが確認された。また、土木研究所における研究²⁹⁾において、組み換え酵母を用いたエストロゲン活性濃度は試料全体としても、大きく低減していることが確認されている。

表 4-12 流入下水および処理水の17-エストラジオール理論換算値(中央値)

単位: $\mu\text{g/L}$

物質名	活性値	測定濃度				17-エストラジオール理論換算値			
		流入下水	初沈流入水	初沈流出水	終沈流出水	流入下水	初沈流入水	初沈流出水	終沈流出水
17-エストラジオール	1	0.011	0.012	0.011	n.d.	0.011	0.012	0.011	n.d.
エストロン	0.3	0.048	0.046	0.045	0.007	0.0144	0.0138	0.0135	0.0021
エチニルエストラジオール	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
計						0.0254	0.0258	0.0245	0.0021

H12に各工程で調査を実施した11処理場(のべ数)の中央値、LC/MS/MS法による値

矢古宇ら「組み換え酵母を用いた下水中のエストロゲン活性の測定」環境工学論文集, Vol.36, pp199-208, 1999

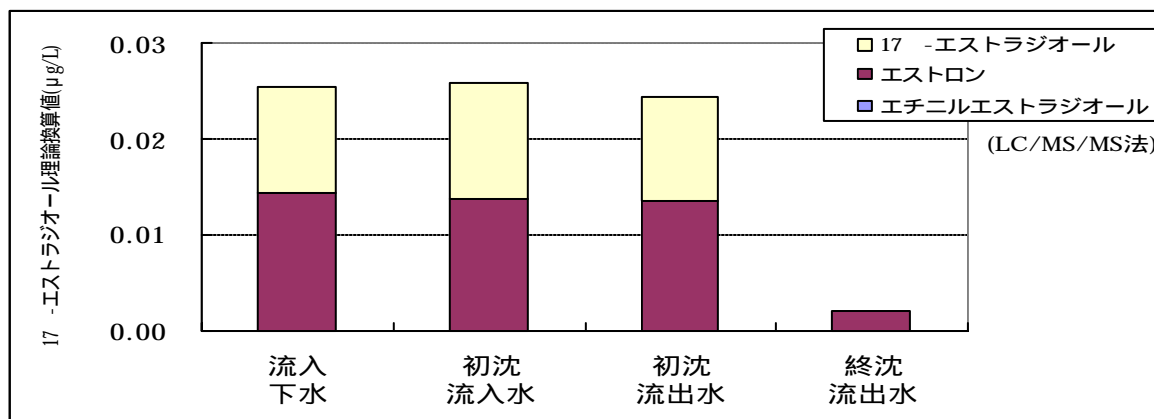


図 4-17 17-エストラジオール理論換算値の挙動(中央値)

また、生物処理工程の後段に付加される物理化学的な高度処理プロセスにおける17-エストラジオール理論換算値について図 4-18 に示しているが、低減効果を有していることが確認された。

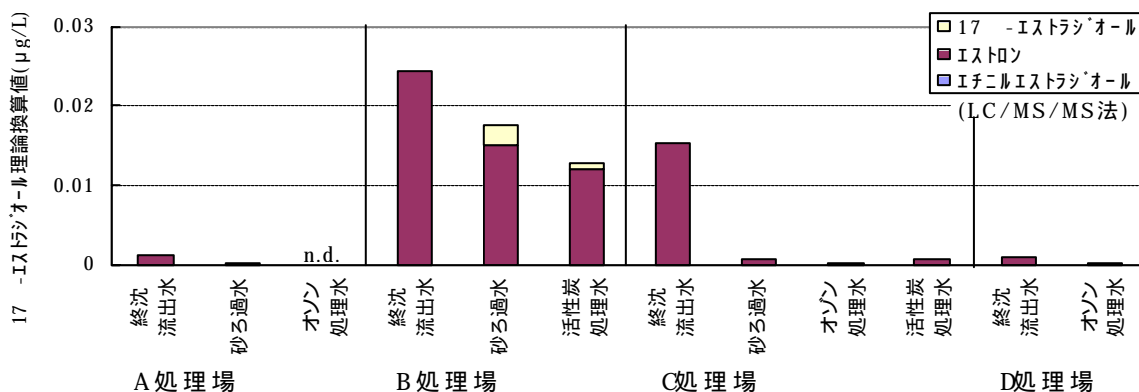


図 4-18 高度処理における17-エストラジオール理論換算値の挙動

4.6 内分泌攪乱化学物質の流入経路に関する検討

(1) 家庭系排水の実態

本調査において調査を実施した下水処理場は、流入下水に家庭からの排水だけでなく、工場排水や事務所、病院、小規模商店等の様々な由来の排水が少なからず流入している。平成 11 年度に実施した家庭系排水のみを処理する団地汚水処理場の、流入下水の測定結果を表 4-13 に示した。2ヶ所のための調査であるが、24 時間の通日調査において全ての時間帯で各物質の濃度が確認され、家庭系排水からも一部の内分泌攪乱化学物質が排出されていることが確認された。

データ数は少ないが家庭系排水と下水処理場流入下水の濃度をそれぞれの中央値と比較すると、17-エストラジオールは家庭系排水の方がやや高い濃度であり、また、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは同程度の濃度であったが、ノニルフェノール、ビスフェノール A、ノニルフェノールエトキシレート(n=1~4)および(n=5)は、家庭系排水の濃度の方が低い濃度であった。

表 4-13 家庭系排水(団地汚水処理場流入下水)の濃度範囲

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)		下水処理場流入水 (平成 10~12 年度結果,表 4-1 より)	
	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
ビスフェノール A	0.31 ~ 0.44	0.38	0.04 ~ 9.6	0.53
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	11 ~ 12	11	1.4 ~ 68	12
アジピン酸ジ-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
17-エストラジオール(ELISA)	0.042 ~ 0.061	0.052	0.0091 ~ 0.094	0.042

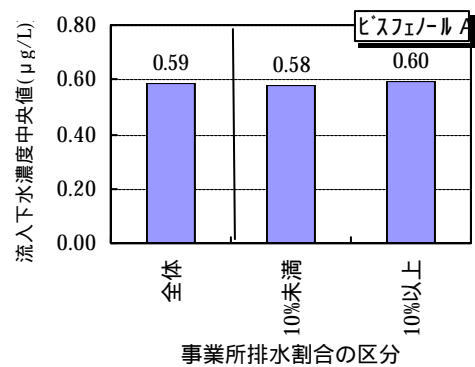
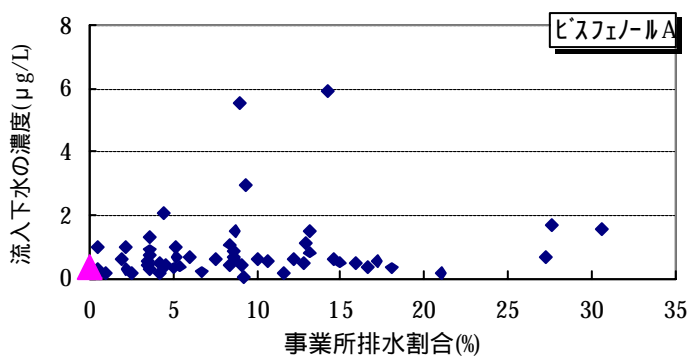
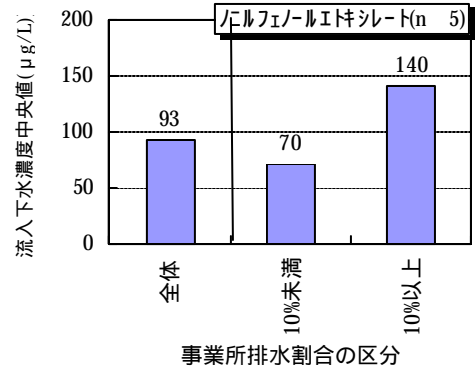
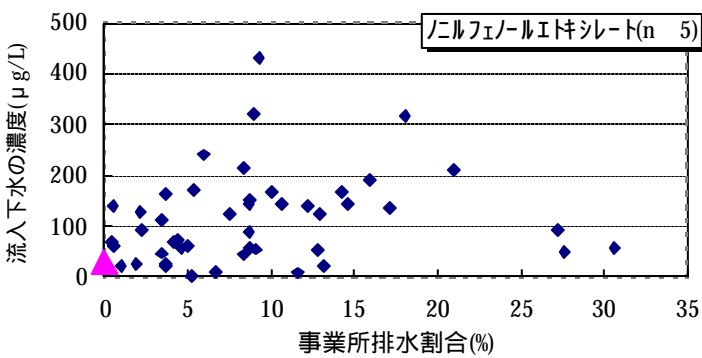
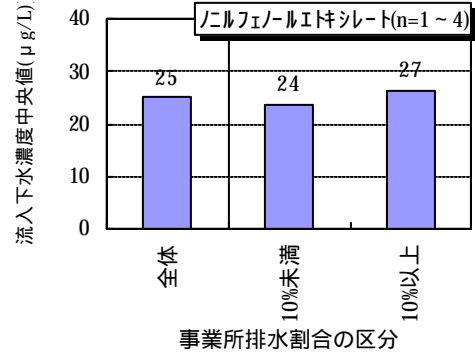
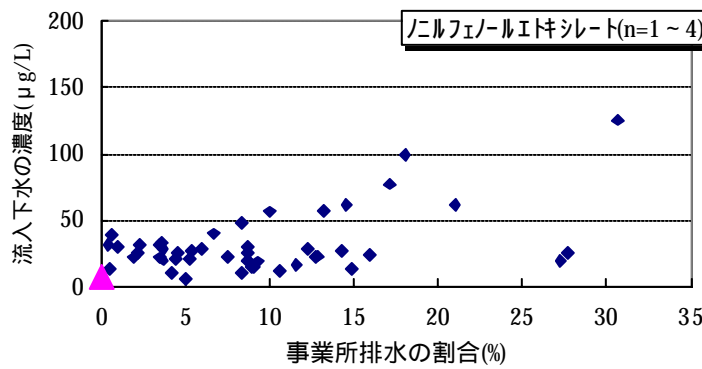
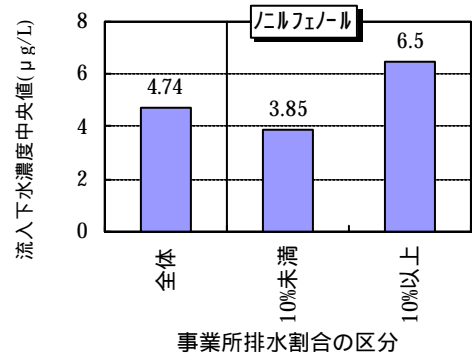
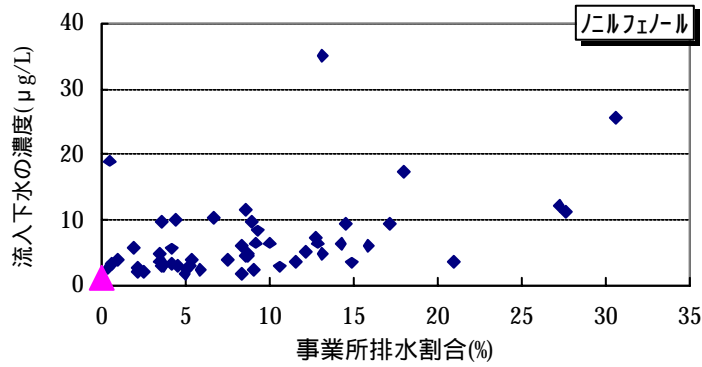
(2) 流入区域の特性との関連

流入下水中の内分泌攪乱化学物質の濃度と事業所排水との関連について検討するため、図 4-19 に各下水処理場における事業所排水割合と流入下水濃度との関係を示した。今回調査対象とした処理場の事業所排水割合の平均が概ね 10%であることから、この割合を区分点とし 2 分割し、事業所排水割合の低い処理場(10%未満)と高い処理場(10%以上)における流入水質のそれぞれの中央値による比較も併せて示している。また、家庭系排水の濃度(表 4-13 における中央値)も併記した。

これらの図より、ノニルフェノールおよびノニルフェノールの関連物質については、事業所排水割合が高くなるに従い流入下水の濃度は高くなる傾向がみられた。また、ビスフェノ

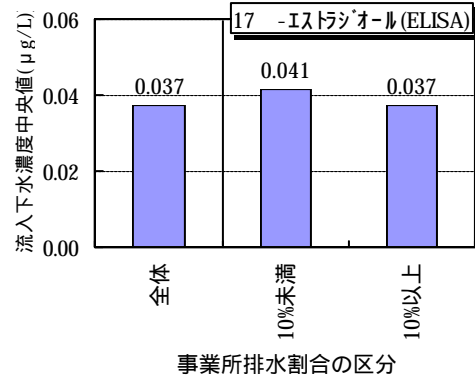
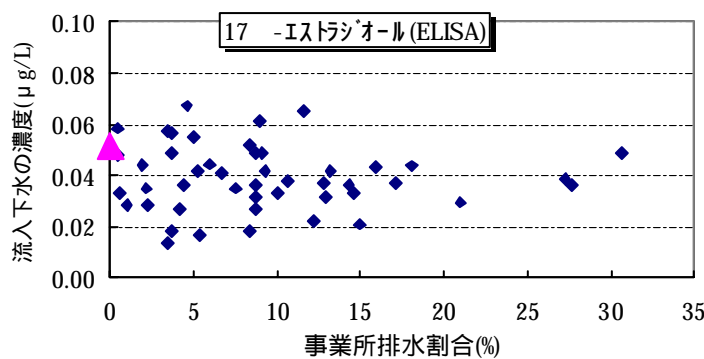
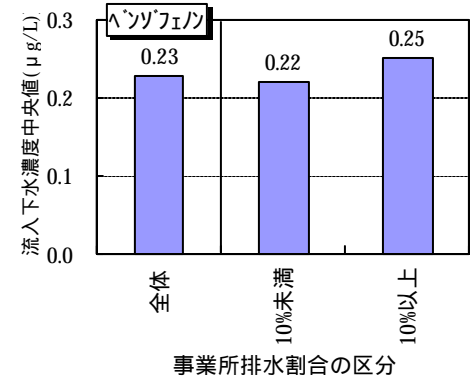
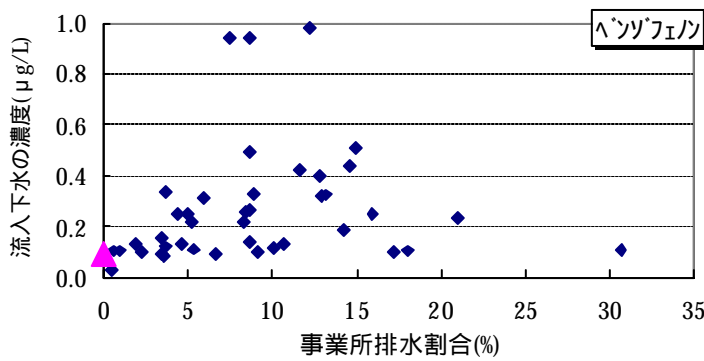
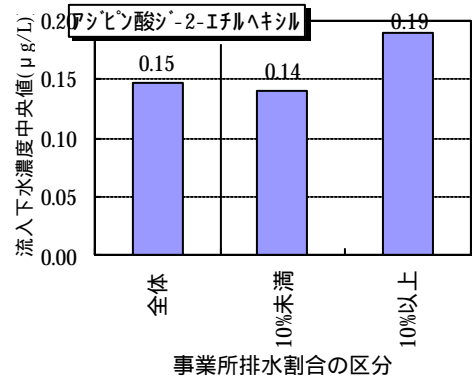
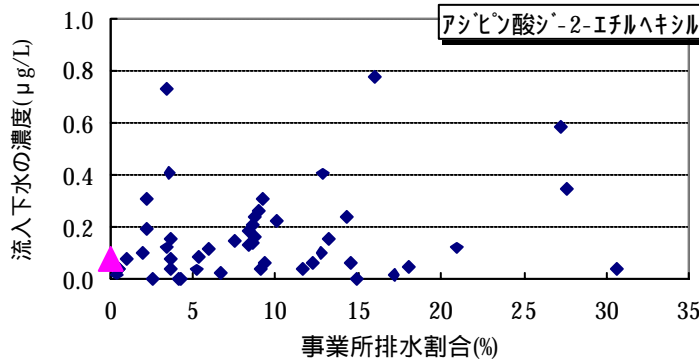
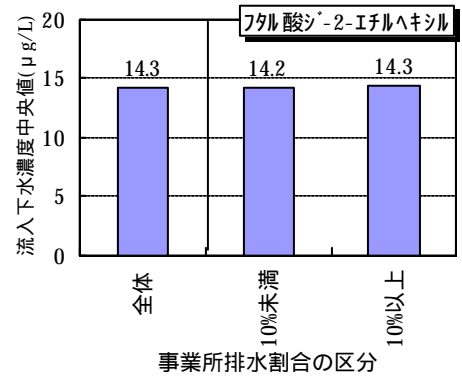
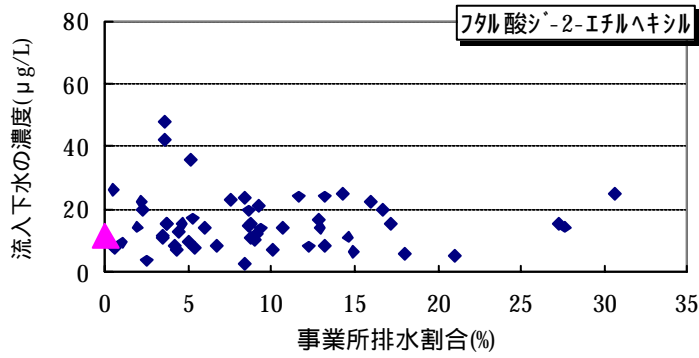
ール A ,ベンゾフェノンについては、傾向がはっきりしないものの、事業所排水割合の低い処理場においては、流入下水中の濃度が高い例が見られなかった。また、フタル酸ジ-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-エチルヘキシルについてはあまり関係がみられなかった。

また、17 -エストラジオール (ELISA法)については、事業所排水割合が高くなるにしたがい流入下水の濃度は同程度あるいは低くなる傾向がみられた。



家庭系排水の中央値(表 4-13)

図 4-19(1) 事業所排水割合と流入水質濃度との関係



家庭系排水の中央値(表 4-13)

図 4-19(2) 事業所排水割合と流入水質濃度との関係

5. まとめおよび今後の課題

5-1. 本調査のまとめ

平成10年度から平成12年度の3年間にわたる調査において、下水道における実態把握を行い、その濃度レベルや挙動の概要についての知見を得ることができた。従来は、殆ど調査が行われていなかった物質についての大規模な調査結果であり、今後、内分泌攪乱化学物質を取り巻く研究が進められるうえでの、基礎資料として活用されるものと考えられる。

また、本調査において、下水、処理水、汚泥の内分泌攪乱化学物質の分析手法の開発・検討を行い、水試料については「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル(案)(平成11年6月)」を策定し、引き続き、汚泥試料の分析手法を含めた「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)」をとりまとめた。

本調査における実態調査および検討によって得られた調査結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 下水処理場の流入下水および処理水の濃度の実態

- 平成10年度27処理場、平成11年度38処理場、平成12年度20処理場において実態調査を実施し、計47処理場における実態調査の結果、流入下水および処理水(終沈流出水または放流水)の内分泌攪乱化学物質の濃度実態が概ね明らかとなった。

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および3量体, n-ブチルベンゼンの15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

関連物質 : ニルフェノールエトキシレート, ニルフェノキシ酢酸類, 17 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た。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処理場で調査を実施したが、流入下水および処理水において全て検出下限値未満であった。

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：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，ニルフェノキシ酢酸類，17-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)

処理水：該当する物質なし

流入下水および処理水の中央値で定量下限値以上の濃度が確認されたもの(調査を行った検体の5割以上で定量下限値以上の濃度が確認された物質)

流入下水：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，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

処理水：ベンゾフェノンのみ

関連物質：ニルフェノールエトキシレート，ニルフェノキシ酢酸類，17-エストラジオール，エストロンは、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の濃度で確認された。ただし、ノニルフェノキシ酢酸類の内、ノニルフェノキシ酢酸(NP1EC)は、流入下水および処理水とも中央値が定量下限値未満であり、ニルフェノールエトキシレート(n5)および17-エストラジオール(LC/MS/MS法)は処理水の中央値が検出下限値未満であった。

(2) 下水処理場における各物質の挙動

1) 水処理工程における挙動

- 下水処理場における水処理工程の各プロセスにおける挙動を調査した結果、最初沈殿池および反応タンクから最終沈殿池の工程の両方で内分泌攪乱化学物質の濃度が低減していることが確認された。最初沈殿池における低減の傾向は物質により異なっており、ベンゾフェノンおよび17-エストラジオール(ELISA法)は最初沈殿池においては低減が小さい傾向がみられた。なお、反応タンクから最終沈殿池の工程においては、挙動調査を行った全ての物質で大きく低減する傾向を示した。

- ・ 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の検討の結果、A-SRT (好氣的固形物滞留時間)や HRT(滞留時間)が長い方が内分泌攪乱化学物質に対して、高い減少率で安定する傾向がみられた。我が国で多く最も多く採用されている標準活性汚泥法は、HRT が 6 ~ 8hr 程度で計画されており、OD 法等の長いHRTである処理方式や、生物学的な窒素・リン除去を目的とした循環法や A₂O 等の高度処理を導入する場合は、内分泌攪乱化学物質の安定した低減にさらに寄与すると思われる。

2) 汚泥処理工程における挙動

- ・ 下水処理場における汚泥処理工程の各プロセスにおける挙動を調査した結果、濃度のばらつきは大きい、各プロセスにおける汚泥中に内分泌攪乱化学物質が存在することが確認された。
- ・ 汚泥焼却工程を経由する場合、焼却灰においては殆どの検体で検出下限値未満となり、また、排気ガスについては、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たものの、ノニルフェノール、ビスフェノール A は検出下限値未満であった。
- ・ 汚泥処理工程として消化工程を有する場合は、消化により、汚泥中のノニルフェノールおよびビスフェノールAの濃度が増大する傾向がみられた。
- ・ 汚泥処理工程からの返流水中に含まれる物質濃度は、流入下水中の濃度と大きくは異ならず、返流水の負荷は相対的には大きくないことが解かった。

3) 下水処理場におけるマスバランス

- ・ 下水処理場における各物質の収支を検討した結果、各物質の挙動の概要が把握できた。流入負荷量に対し、処理水では概ね大きな低減効果がみられた。
- ・ 下水処理場に流入した負荷量は、処理水として水処理工程の系外に排出される負荷の他、初沈汚泥および余剰汚泥として汚泥処理工程に移行する負荷が考えられる。流入負荷量 1 に対して、処理水と発生汚泥 (初沈汚泥、余剰汚泥)を加えた流出計の中央値をみると、ノニルフェノール、ビスフェノールA、ノニルフェノールエトキシレートについては 0.1 ~ 0.5 程度であり、下水処理場の処理の過程で大きく減少している。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この値が 0.7 程度、終沈流出水で 0.1 程度、初沈汚泥として 0.3 ~ 0.4 程度となっており、特に汚泥系に移行する割合が比較的高くなっている。また、ベンゾフェノンおよび 17 β -エストラジオールについては、終沈流出水が 0.2 ~ 0.4 と処理水中に残留する割合は大きい、処理水と発生汚泥を加えた流出計で 0.6 ~ 0.8 程度と全体的には低減効果がみられた。
- ・ 汚泥焼却工程まで含めた場合、汚泥への移行は殆ど無いと考えられる。

(3) 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結果、オゾン、活性炭、RO 膜等において、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まで減少していることが確認された。
- ・ オゾン処理においては、オゾン添加量が大きい場合には安定して高い低減効果を有する傾向にあった。
- ・ ノニルフェノキシ酢酸類やエストロゲンなどの一部の物質では、濃度は低減するものの、定量下限値以上で処理水中に残留する場合があった。

(4) 下水処理場における形態把握

- ・ 下水処理場に流入するノニルフェノール関連物質は、下水処理場内で形態変化し、ノニルフェノールエトキシレートから分解生成物であるノニルフェノールあるいは中間生成物であるノニルフェノキシ酢酸類となっていることが示唆された
- ・ 下水処理場に流入するエストロゲンは、下水処理場内で形態が変化することが示唆されており、流入下水および処理水中の殆どの検体で、17 β -エストラジオールよりもエストロンの方が大きくなっていた。特に処理水では殆どがエストロンの形態であった。
- ・ ノニルフェノールおよびノニルフェノール関連物質についての調査の結果、ノニルフェノール換算濃度は、下水処理場で大きく低減していることが確認された。
- ・ 測定したエストロゲンを 17 β -エストラジオール理論換算値で評価すると、大きく低減していることが確認された。

(5) 下水処理場への流入経路に関する検討

- ・ 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、17 β -エストラジオール (ELISA法)について調査した結果、これらの物質は家庭系排水からも排出されていることが確認された。
- ・ 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シレートについては、流入下水に占める事業所排水の割合が高い場合に、濃度が高くなる傾向がみられた。

(6) 下水道での取り組み優先物質の検討

今回の調査で実態把握を行った物質の範囲において、今後、下水道において取組の優先度の高い物質について、下記の視点を考慮して検討を行った。

- ・ 流入下水および放流水における検出状況および濃度
- ・ 下水処理場での除去能力と下水処理過程での生成の可能性

- ・ 下水道への流入が非特定のな原因であるかどうか
 - ・ 我が国の環境省において優先的に取り組まれる物質や、英国等における対策で優先取り組み物質など、国内外における水環境の優先取り組みの状況
 - ・ エストロゲン作用など、既研究事例から環境中の生態系への影響についての情報
- この結果、下水道での優先度が高い物質としては、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールおよび関連物質、ビスフェノール A、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、ベンゾフェノン、人畜由来ホルモンが考えられる。検討結果は、参考資料-5 に示したとおりである。

今後、各研究機関や自治体において、下水道の調査研究に優先して取り組む場合の物質の参考とすることができる。また、国内使用量の増加や、低濃度において生態影響が懸念されるなど、より厳しく抑制が求められる等の状況が生じた場合は、追加検討が必要である。

なお、内分泌攪乱化学物質の種類や濃度は、処理場の流入区域の特性にも大きく左右され、放流先の水域における水利用や放流水の希釈効果等の状況も各々異なっている。従って、個々の下水処理場において検討を行う物質を選定する場合には、当該処理場の状況（流入区域の特性や放流先水域の状況など）を勘案し、優先度を検討する必要がある。

5-2. 本調査結果における課題と留意事項

本調査結果を検討するにあたり、下記の事項に十分留意する必要がある。

➤ 今回調査を行った物質範囲での考察であること

- ・ 環境中での濃縮性やヒトの健康への影響については、SPEED'98 に示されているものの中でダイオキシン類、ポリ塩化ビフェニル類(PCBs)、トブチルスズなどは、今回の調査対象外としなかった物質も下水中に含まれる可能性がある。また、農薬、医薬品などについても環境への影響が懸念されている。
- ・ 化学物質は、国内で5万種以上が生成あるいは使用されているが、その全てについて内分泌攪乱作用の検討がなされているものではなく、SPEED'98 に提示された物質以外にも、今後の研究調査より、新たに調査を行うべき化学物質について再検討する必要性が考えられる。
- ・ 内分泌攪乱化学物質は様々な経路を経て、下水処理場へ流入してくると考えられ、本調査において若干の検討は行ったものの、下水処理場への流入経路については詳細には解明されていない。また、流入経路は、処理場によってそれぞれ異なっていると考えられる。

➤ 分析技術の限界が存在すること

- ・ 今回用いた分析範囲には限界があり,例えば,エストロゲンの抱合体など測定していない物質も存在すること,汚泥の分析など,真の回収率が不明であること,など分析技術上の課題や留意点がある。特に汚泥の分析は,水質分析に比べより困難であり,分析精度についても水質分析以上に課題を有しており,抽出分析技術のさらなる改善が期待される。
- ・ 今回調査に用いた分析技術には限界があり,サンプリング誤差も存在することから,測定値にはある程度の不確実性があることに十分留意する。

➤ 生物影響や環境中での形態変化の知見が不十分であり,下水処理水に残存する内分泌攪乱物質の環境影響が不明であること

- ・ 現段階では,内分泌攪乱化学物質の生物影響や環境中での挙動に関する知見が十分ではないため,下水処理場から排出された物質の環境での影響評価ができない状況にある。

5-3. 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

下水道は,公共用水域の番人と言われており,今までの有機物および栄養塩類等が水環境へ与える影響を軽減する役割に加え,更に,クリプトスポリジウムや O-157 等の病原性微生物や,有機塩素化合物等の微量有害物質への削減等にも,一層貢献するという新たな役割の展開が求められてきている。

このような状況の中,内分泌攪乱化学物質は様々な経路で環境中に排出されていると考えられるが,下水処理場へどのような物質がどの程度流入し,処理水として放流されているのか,また,処理過程においてどのような挙動を示すのか等,その実態の概要について把握することができ,下水処理場は,流入下水中の内分泌攪乱化学物質について,概ね大きな低減効果を有していることが確認された。

一方,環境中あるいは下水処理場からの内分泌攪乱化学物質が,生物等にどのような影響を与えるのかについては,現段階では明らかにし得る知見が十分ではない。

しかしながら,人の健康や生態系への影響を未然に防止する観点から,下水道でも内分泌攪乱化学物質の環境への負荷の低減に寄与することが,今後とも求められる。

平成 11 年度に「特定化学物質の環境への排出量の把握等および管理の改善の促進に関する法律 (PRTR 法)」が公布され,制度化された。この法律は,環境の保全上の支障を未然に防止することを目的としており,化学物質の環境への排出量および廃棄物に含まれての移動量を登録して公表する仕組みにより,事業者が自ら,取扱い,排出する化学物質量を把握し,公表していくなかで,自らの化学物質の管理の改善の促進を狙うものであ

る。このような動きの中で、環境中の化学物質による影響の未然防止の観点からは、より重要視されてきている。

下水道における内分泌攪乱化学物質の取組方針と課題について、図 5-1 にイメージを示す。

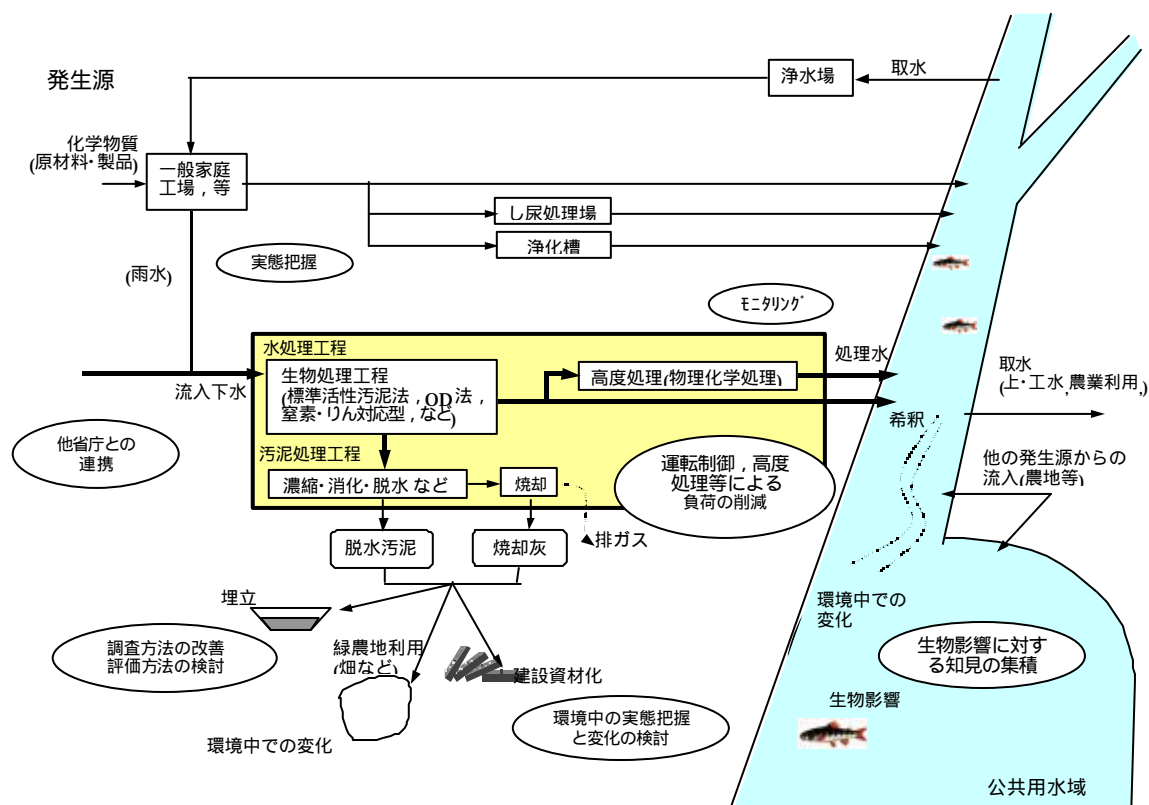


図 5-1 下水道における内分泌攪乱化学物質の取組方針と課題 (イメージ)

下水道をとりまく様々な状況を勘案し、下水道における内分泌攪乱化学物質に関する対策検討としては、まず現状を把握し、既存の施設をより適切に運転管理することにより環境中への負荷の低減効果を効果的に維持していくことが考えられる。更に、内分泌攪乱化学物質に関する研究調査の動向を踏まえ、新たな内分泌攪乱化学物質の人や生態への影響等に関する知見を勘案し、排水規制等の対策が行われることも考えられる。また生態影響等の知見により放流先水域に問題が見られる場合には、自主的な排出抑制が求められることも考えられる。この場合、下水処理場での排出濃度の削減の他にも事業所排水の受け入れの抑制などの対応が遅滞なく行えるよう、引き続き、技術開発、知見の収集および制度や監視体制の検討や整備を進めていく必要がある。

これらの下水道での対策の他を含め、流域管理の観点から関係者と一体的に対策を行っていくためにも、今後の関係省庁および研究機関や諸外国の調査研究が、積極的に進められることが望まれている。

下水道における対策についての検討として、以下に示す事項について、下水道として実施可能な施策を、順次進めていくことが必要である。

➤ 運転制御や高度処理による削減施策

- ・ 下水処理場において、現状でも処理水は流入下水に対して概ね大きな低減効果を有していることが確認されている。更に、OD法や生物学的窒素りん除去などで用いられる反応タンクの運転方式や構造の変更により、内分泌攪乱化学物質の低減効果を高く安定させることができることが示唆される。このため生物学的窒素りん除去を一層促進することにより下水道での低減効果を一層安定させることが期待できる。
- ・ 内分泌攪乱化学物質は物理化学的な高度処理(オゾン、活性炭など)や焼却によって低減がなされていることが確認でき、放流先水域の水質保全や処理水の再利用等で高度処理を導入している場合は、内分泌攪乱化学物質についても、同時に高い削減効果が期待できる。このため、今後の規制等の動向など必要に応じて下水処理場における削減対応も施策の一つとして考えられる。なお、施策の実施については、処理技術等に関する技術開発の動向、水質保全や有効利用の実施等を含めた費用対効果の視点も踏まえ、物理化学的な高度処理導入の必要性を検討する必要がある。

➤ 内分泌攪乱化学物質の流入経路に関する調査および流入負荷量の削減

- ・ 環境中への内分泌攪乱化学物質の排出削減は、当該物質の使用量の削減または他の物質への代替、あるいは下水道へ排出する前での事業所での低減も対策手法と考えられ、下水処理場での削減とともに、これらの組み合わせも今後検討する必要がある。
- ・ 事業所系排水と家庭系排水とで含まれる物質特性が異なる場合、その排出の由来を考えて検討を進めることが今後重要となる。すなわち、特定事業者が高負荷で排出する場合は排出源での抑制を比較的容易に対応することも技術的には可能と考えられる。一方、家庭系から広く排出される物質は、利用者への協力や問題物質の代替が可能な場合を除いて個別での排出抑制は困難であることが考えられる。この場合、排出源での対策よりも下水処理場での対策を優先する必要があるがこのためには、内分泌攪乱化学物質の流入経路に関する情報収集が今後とも必要となる。例えば、人畜由来ホルモンなど家庭系からの排出不可避なものは処理場での対応を優先し、ノニルフェノールなどの事業所由来と考えられるものは排出源での対応を優先するなどの検討が必要である。

- ・平成13年度より、PRTR制度が施行されることにより、一部の内分泌攪乱化学物質については、事業所からの排出量に関する情報の収集が可能となる。これらの制度を活用し、今後の取組に資することが必要となる。
- ・流域での流入経路に関する検討においては、下水道以外の他の部局との連携による調査が必要かつ効果的であると考えられる。事業所排水や浄化槽・し尿処理施設等における内分泌攪乱化学物質の実態の把握、廃棄物処分地や農地からの排出の実態の把握が課題となる。
- ・流域全体での削減対策については、下水処理場、事業所等の排出源、あるいは放流先である公共用水域での対策が考えられ、物質の特性により最適な対策手法は異なってくると考えられる。下水道以外の他の部局との連携を行うことが必要かつ効果的であり、その中で今後、下水道として取組可能な範囲とそのための課題を抽出する必要がある。

➤ 下水道における実態把握の継続について

- ・今後とも、環境中、下水道、上水道等における内分泌攪乱化学物質に関するモニタリングの継続が必要である。現段階では生物影響は不明であるが、汚染実態の長期的な対策の必要性や方法を検討するうえで重要となる。
- ・本調査において、下水道における内分泌攪乱化学物質の汚染実態が概ね把握されたが、流入下水中の濃度は処理区域の特性により大きく異なること、また、下水処理場内の挙動も処理方式や運転状況によって異なることから、個々の処理場の状況に応じた情報収集と実態把握が必要となる。

5-4. 対策検討にあたっての課題

現況における内分泌攪乱化学物質の実態把握および各種研究成果等を勘案し、今後、以下の事項について検討や対策が進められることが期待される。なお、効率的な検討を進めるためには、関連機関の相互の協力のもと、実施されることが望ましい。

なお、内分泌攪乱化学物質に関する新たな情報は膨大なものであり、それらを収集、整理し、効果的に活用できるようにすることが必要となる。また、効果的な対策の検討や調査研究を進めるためには、各機関における研究成果および情報を反映させることが重要である。

➤ 生物影響等に関する研究

- ・生態系への影響について、研究結果が出されはじめているが、不十分な状況にある。

- ・ 水域，大気，土壤中に含まれる内分泌攪乱化学物質が，どのような経由で，ヒトや野生生物に摂取されるか，あるいは用量と反応関係や曝露時期による影響の大小については不明な点が多く，現段階においては，下水処理場を経由して環境中に排出される内分泌攪乱化学物質の生物影響に関する評価は困難な状況にある。
 - ・ 内分泌攪乱化学物質の人や野生生物に対する影響や曝露経路等について今後の研究の進展が課題である。
- 環境中での変化と影響
- ・ 内分泌攪乱化学物質が環境中あるいは食物連鎖のなかでどのように変化(分解，濃縮，沈降，揮発，など)しているかについて，殆ど判明していない。従って今後環境中での変化についての調査研究の進展が課題である。
 - ・ 将来的に，下水処理場からの環境への排出の変化の評価を進めていく必要があり，環境中での変化を考慮した下水道の影響と対策の検討を行う必要がある。
- モニタリングに関する課題
- ・ モニタリング手法については，さらに高精度の分析手法を開発することが必要である。また，日常における管理に適した測定手法の開発も必要である。
 - ・ 特に，17 β -エストラジオール等のエストロゲンの測定法である ELISA 法と機器分析(LC/MS/MS 法)については，それぞれの特徴を踏まえた使い分けが必要となる。
 - ・ 包括的な評価のためにも，バイオアッセイ等の生物学的方法も有効であると考えられ，このような技術の開発も必要である。

< 參考資料 >

【参考-1】内分泌攪乱化学物質を取り巻く状況の整理

内分泌攪乱化学物質問題については、化学物質の大部分を生産している先進工業国を中心に、世界的に実態や影響等を解明するための調査研究が進められている。各国において、関係機関で構成される検討会等が設置され、現状についての把握とともに、ヒトや野生生物に与える影響に関する評価、削減対策に関する検討が進められている。イギリスでは、2000年3月に「Endocrine-disrupting substances in the environment: The Environment Agency's strategy(環境中の内分泌攪乱化学物質低減のための戦略計画)」が発表され、低減のためのプログラムの実施が示されている。

また、内分泌攪乱化学物質問題については、国際的に連携、協調して研究等を実施していく必要があるとして、EU(欧州委員会)やOECD(経済協力開発機構)においても、情報の提供等の国際協力、リスク評価手法の開発、短期的および中長期的な取組について議論され、ワーキンググループの設置や報告書の発表がなされている。

我が国においても、平成10年度に「内分泌攪乱化学物質問題関係省庁課長会議」が設置され、各省庁において取組を進めるとともに、連携による総合的な対策の推進を目指している。

国内外の内分泌攪乱化学物質問題に対する取組や調査研究成果は、各機関のホームページにおいて公表されている。

= 省庁における内分泌攪乱化学物質に関する主な HP =

環境省

内分泌攪乱化学物質問題について <http://www.env.go.jp/chemi/end/index.html>

- ・ 内分泌攪乱化学物質問題検討会
- ・ 内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について(SPEED 98-2000年11月版)
- ・ 内分泌攪乱化学物質に関する国際シンポジウム
- ・ 実態概況調査結果

厚生労働省

- ・ 内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会、中間報告書、平成10年11月

http://www.mhlw.go.jp/search/mhlwj/mhw/shingi/s9811/s1119-2_13.html

- ・ H11.6.24、水道基本問題検討会報告「21世紀における水道及び水道行政のあり方」について

http://www.mhlw.go.jp/search/mhlwj/mhw/houdou/1106/h0624-1_14.html

- ・ 水道水源における有害化学物質等監視情報ネットワーク

<http://www.mizudb.or.jp/Ippan/JWRC/Help/help.htm>

国土交通省

河川局記者発表 <http://www.moc.go.jp/river/press/index.html>

- ・ 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
- ・ 平成11年度 水環境における内分泌攪乱化学物質及びダイオキシン類に関する実態調査結果

農林水産省

内分泌かく乱物質対策関連ページ

<http://www.maff.go.jp/soshiki/syokuhin/heyahormonpage.html>

- ・ 内分泌かく乱物質問題への農林水産省の取組(H12.6)
- ・ ミレニアムプロジェクト「ダイオキシン類・環境ホルモン適正管理，無害化の促進」
- ・ 内分泌かく乱物質の農林水産物への影響問題検討会中間報告(H11.4.27)
- ・ 内分泌かく乱物質関係記者発表資料

経済産業省

- ・ 外因性物質のホルモン様作用に関する調査研究」

<http://www.meti.go.jp/report/data/gho1228j.html>

- ・ 化学品審議会 試験判定部会「内分泌かく乱作用検討会分科会」議事録要旨

http://www.meti.go.jp/kohosys/committee/oldgizi_0000007.html

【参考-2】分析手法の開発検討

内分泌攪乱化学物質に関する調査は、非常に低濃度を測定するという困難さに加え、下水特有の課題として、河川水等に比べ夾雑物や、油分、濁質、有機物等の物質濃度が高く、内分泌攪乱化学物質の測定の妨害となるため、分析をより困難なものとしている。従って、下水において内分泌攪乱化学物質のような微量濃度を分析するためには、前処理操作等の分析手法を十分に検討する必要がある。

本調査では、環境庁より提示された「第24回日本環境化学会講演会資料集(平成10年7月)」及び「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(平成10年10月)」による方法等を基本とし、下水の特性を踏まえ、これらの分析に適用できる方法として改善を行った。

更に、分析精度管理や現地調査方法に関しても併せて検討し、平成11年6月に「下水道における内分泌攪乱化学物質水質調査マニュアル」を策定し、平成12年4月に汚泥試料についての分析を含めた改訂版として「下水道における内分泌攪乱化学物質調査マニュアル(案)」としてとりまとめた。

(1)検討目標の設定

1)目標下限値の設定

分析手法の検討の目標として、検出下限値および定量下限値の設定、操作ブランク値、添加回収率の目標値に関する設定を行った。

定量下限値の設定については、基本的には、リスクや規制値、調査の目的等を考慮し、「測定しなければならないレベル」を勘案して設定する必要がある。しかし、内分泌攪乱化学物質については、現段階においてはリスク評価や規制値等の設定がなされていないことから、現実的に実施可能と考えられる分析手法において、可能な測定濃度を想定するものとした。すなわち、本調査においては、下水処理場の水質試験設備として設置例のある、四重極型GC/MS程度を使用する測定を想定し、特別な分析機器(高感度GC/MS等)を使用する方法等は対象としなかった。

具体的な目標検出下限値、目標定量下限値の設定については、環境庁における分析手法の検討(「第24回日本環境化学会講演会資料集」)による検出下限値、定量下限値を参考とした。実際には、環境中に多く存在する物質は分析時に汚染を受けやすいために低濃度の測定が困難であること、物質によってはより低濃度まで測定できる可能性がある等、物質特性あるいは分析方法によって異なる設定が必要となり、それぞれの物質についての目標検出下限値、目標定量下限値を設定した。

環境庁の分析に関する基本方針としては、「内分泌攪乱作用の極めて強い物質や、環境残留性/生物濃縮性の高い物質についてはより低濃度まで測定することとし、その他の物質については環境水で0.01 µg/L程度、排水等については0.1 µg/L程度を目安として測定方法を設定する(出典:「第24回日本環境化学会講演会資料集」)」としている。

前述の資料において設定されている検出下限値・定量下限値は、精製水及び標準液による試験によって下限値を求めた場合のものであり、測定妨害が無いことと想定している。すなわち、前処理操作後の測定液の段階では妨害物質が取り除かれていることが前提となっている。

環境水においては測定の妨害となる物質も少ないことから、前処理操作によって、この妨害物質の殆どを取り除くことが出来ると考えられることに対し、下水試料等の排水については、前処理操作においても妨害物質の残留が考えられる。内分泌攪乱化学物質以外の微量物質の分析についても、環境水における場合と、排水における場合とでは、検出下限値も10倍異なっているのが一般的である。

2)操作ブランク値の設定

操作ブランク値は検出されないことを基本的な目標とするが、やむを得ず検出される場合でも、目標とした検出下限値以下の測定環境を確保することを目標とした。

3)目標添加回収率の設定

下水試料における分析手法の適用性の調査として、添加回収試験を実施し、より適切な手法を検討するものとした。

添加回収試験の目標は、回収率 100%が理想であるが、妨害物質の存在や分析操作中のコンタミネーションにより、100%を過不足なく確保することは困難である。本調査における目標値の設定に関しては、添加量を目標準量下限値の 3 倍程度の濃度で行った時の目的物質回収率が 50 ~ 120%、回収率の変動係数が 20%以内であることとした。

(2)検討方法

分析手法の検討にあたって、下水試料を以下の 3 つの区分に分け、検討を進めた。

汚水：流入下水，初沈流入水，初沈流出水，など

固形物，有機物濃度が高く，下水特有の夾雑物等による測定妨害が大きいと思われる試料

処理水：終沈流出水，高度処理水，放流水，など

固形物分が少なく，有機物もある程度除去されており，汚水に比べ，比較的環境水に近いと思われる試料

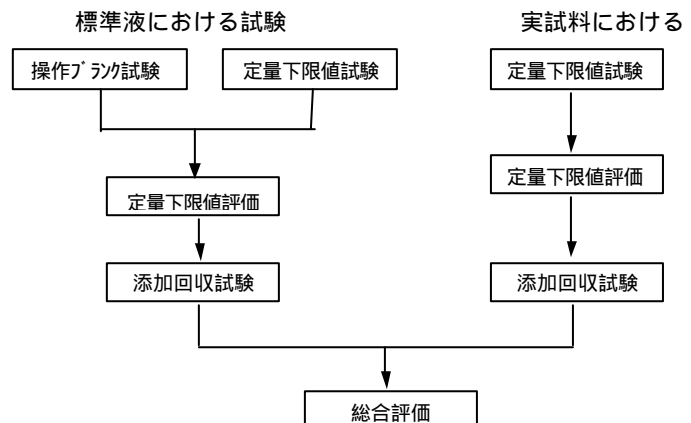
汚泥：初沈汚泥，余剰汚泥，濃縮汚泥，消化汚泥，脱水汚泥，焼却灰，など

液状の汚泥（初沈汚泥，余剰汚泥，濃縮汚泥，消化汚泥）については，遠心分離を行い，上澄水を分離した沈殿汚泥を分析試料とする

汚水については「流入下水」，処理水については「放流水」を代表として検討を行い，特に汚水については水中の固形物分や下水特有の夾雑物等の妨害物質を考慮し，下水への適用性の高い分析手法の開発検討を進めた。汚泥については，「余剰汚泥（遠心分離後の沈殿汚泥）」を代表として検討に供した。

通常，その分析手法が目標とする検出下限値及び定量下限値を満足するかについては，精製水²⁾や標準液³⁾を用いて判断する。しかし，下水のように夾雑物を多く含む様な試料では，妨害物質の影響により分析精度が低下することが考えられる。

そこで，代表的と思われる下水処理場での実試料（汚水，処理水，汚泥）を採取し，標準液における試験とともに図に示すような流れで試験を行った。



1)標準液における試験

a.操作ブランク試験

精製水 を対象に ,所定の分析操作 (前処理から測定までの全ての操作)で対象物質を 5 回繰り返し測定し , 前処理操作 , 使用する試薬及び分析機器への試料の導入操作に起因する汚染等を調査し , 試料の分析に支障のない測定環境を確認するものである。

b.検出下限値及び定量下限値試験

定量下限値濃度の標準液を5回繰り返し測定し , その標準偏差 (s)より3s値 ,10 s値を算出し , それぞれを目標検出下限値 , 目標定量下限値と比較評価 する試験を実施した。

c.添加回収試験

精製水に目標定量下限の 3 倍程度の目的物質を添加した後に , 目的物質を測定してその回収率が目標(50 ~ 120%)を満足しているかどうかの確認を行う試験を実施した。

精製水 :分析を実施するとき基準とするもので , 蒸留水を対象に , さらに微量物質を取り除く操作を行う事によって , 特に , 分析の対象とする物質を可能な限り無くしたものである。なお , この精製水を測定したものが「操作ブランク値」である。

標準液 :標準物質 (純粋な目的物質) を正確に計量し , 溶媒 (ヘキサン等) に溶かし , 正確な濃度の溶液として考える事のできるもの。標準液の濃度は , 必要に応じて使い分ける。

標準液における試験 :精製水及び標準液を用いた , 操作ブランク試験 , 定量下限値試験 , 添加回収試験「標準液における試験」とする。操作ブランク試験は , 精製水を対象に実施するため , 必ずしも「標準液」を対象としたものではないが , ここでは「実試料における試験」と区分するために , 便宜的に定義するものである。

操作ブランク試験 :精製水を対象に , 目的物質の濃度を測定する試験で , 5回繰り返し , その平均値を求める。精製水は , 当該物質を測定する場合の必要検水量 (殆どの物質では 1L) を5検体準備し , その各々について前処理から測定までの全ての操作を繰り返すものである。なお , 操作ブランク値が大きい場合には , 前処理操作 , 試薬 , 分析機器への導入操作を見直し , 汚染の原因を取り除き , 分析に支障のない測定環境を確立する。本調査では , 操作ブランク値の目標を「目標検出下限値以下」としたが , 低減が非常に困難である場合には , そのブランク値が安定していることを確認し , 分析誤差の原因ではないことの確認を行う必要がある。

2)実試料における試験

a.定量下限値試験

実試料の分析においては , 妨害物質等の影響が考えられ , 標準液における場合に比べ , 定量下限値が大きくなることが予想される。特に , 下水試料は河川水等と比較してもその傾向が顕著になることが考えられることから , 実試料における定量下限値試験を実施した。

試験の方法は , 標準液における試験の場合と同様であり , 実試料に対して , 定量下限値付近の濃度を繰り返し測定し , その標準偏差 (s)より3s値 ,10 s値を算出し , それぞれを目標検出下限値 , 目標定量下限値と比較評価する試験を実施した。なお , 実試料中に既に目的物質が目標定量下限値以上存在する場合は , サロゲート物質 の添加による試験 , あるいは高濃度における試験を実施した。

以下に , 試験の具体的な方法を述べる。

対象試料は流入下水 (汚水) , 放流水 (処理水) , 汚泥 (余剰汚泥の遠心分離後沈殿汚泥) とし , 同

一試料を5回繰り返し測定(前処理から測定までの全ての操作を実施)する。なお、実試料中に含まれる目的物質の濃度により、以下に示すように各項目の試験を実施した。

実試料中の平均測定濃度が定量下限値付近の場合は、試験を終了する。

実試料中の平均測定濃度が定量下限値未満の場合には、定量下限値付近の濃度になるように標準物質を添加し、その後、5回繰り返し測定を行う

実試料中の平均測定濃度が定量下限値以上の場合で、かつ、サロゲート物質がある場合には定量下限値付近濃度になるように添加し、その後、サロゲート物質の濃度を5回繰り返し測定を実施する。

実試料中の平均測定濃度が定量下限値以上の場合で、かつ、サロゲート物質がない場合には定量下限値付近濃度による繰り返し試験が実施できないため、その濃度での繰り返し試験結果を参考値として取り扱う。

参考表 2-1 実試料における定量下限値試験の方法

分類	試料中に既に存在する濃度	サロゲート物質の有無	目標定量下限値付近での試験実施状況	実施の有無
	定量下限値付近	-	そのままの濃度で実施	実施
	定量下限値以下	-	標準物質を定量下限値まで添加して実施	実施
	定量下限値以上	有り	サロゲート物質を定量下限値濃度添加して実施	代用物質(サロゲート)で実施
		無し	定量下限値以上の濃度で実施	定量下限値付近での試験は実施できず

これらの試験から得られた標準偏差(σ)から3 σ 値,10 σ 値を算出し、それぞれを目標検出下限値,目標定量下限値と比較評価し、目標値を満足するかどうかの確認を行うものである。

注:内分泌攪乱化学物質調査において、殆どの物質について、検水量 1L であり、実試料の採水は 1L ガラスビンを用いる。従って、同一試料を複数準備する場合には、採水瓶に投入する前に、一旦、ステンレス製の容器等を用いて必要容量を採取し、均一になるよう攪拌した後に、必要とする本数のガラス瓶に採取する。「同一試料を5回繰り返し測定」とは、この様に準備した5本の試料の各々について前処理からの全ての操作を行うものである。

b. 添加回収試験

実試料(実際の汚水及び処理水)に目標定量下限の3倍程度の目的物質を添加した後に、目的物質を測定してその回収率が目標を満足しているかどうかの確認を行う試験を実施した。

< 検出下限値及び定量下限値試験 >

定量下限値濃度の標準液を5回繰り返し測定し、その標準偏差(σ)と操作ブランク試験で実施した標準偏差(σ)を比較して大きい方の標準偏差(σ)から3 σ 及び10 σ を算出し、それぞれを目標検出下限値及び目標定量下限値と比較評価する試験であり、目標値未満であることを確認する。

なお、この標準液の繰り返し測定試験は、前処理操作は行わず、前処理操作での濃縮倍率を考慮した濃度に調製した標準液について直接機器測定とする。

< 補足 >

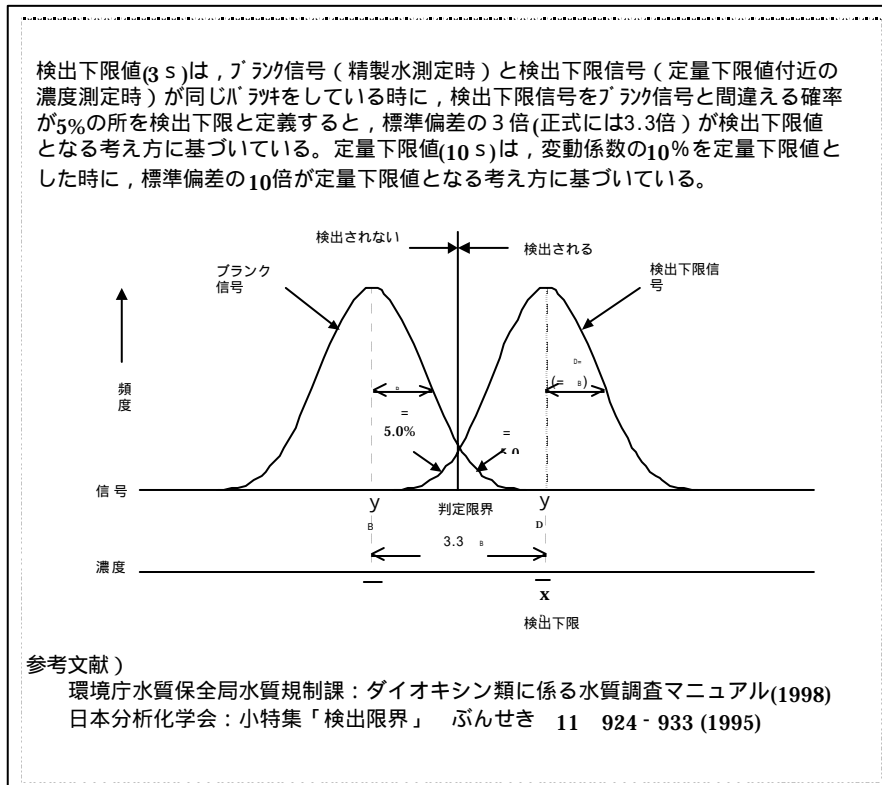
分析操作は、抽出、濃縮、脱水等を行う前処理操作」と、その試料(前処理操作を終えた溶液)をGC/MS等の機器で検出・定量化する「測定」とに大別される。「前処理から全ての操作」とは、所定の検水量(概して1L)の精製水あるいは実試料を対象に、一連の操作を行うことを示す。

操作ブランク試験において「精製水を対象に、所定の分析操作で対象物質を5回繰り返し測定」とは、精製水(1L)を5検体準備し、その各々について前処理からの全ての操作を行うものである。

また、標準液における定量下限値試験において「標準液を5回繰り返し測定」とは、標準物質を所定の溶媒で希釈し、前処理操作による濃縮倍率を考慮した濃度に調整したものを準備し、それを5回、機器で測定することをいう。例えば、前処理操作により500倍濃縮(1Lの試料を前処理によって2mLの溶媒とする場合)を行う分析では、目標定量下限値を0.3μg/Lとして、「目標定量下限値に調整した標準液」とは、「 $0.3 \times 500 = 150$ 」として、溶媒1あたり標準物質150μgが添加されたものをいう

< 検出下限値及び定量下限値の定義 >

下記の考え方に基づいている。



< サロゲート物質 >

目的物質と化学的性質がほぼ同一であり、且つ質量数が異なる物質(重水素標識体)。

(3) 検討結果

a. 操作ブランク試験

全ての物質で目標とした濃度(目標検出下限値未満)とすることができた。

b. 標準液による定量下限値試験

全ての物質について目標を満足することができた。

c. 添加回収試験結果

全ての物質について、標準液および実試料において、目標を満足する方法として改善を行った。

d. 実試料における定量下限値試験結果

実試料(流入下水および汚泥)における定量下限値試験結果を参考表 2-2 に示す。処理水については、流入下水に比べ分析上の阻害要因が少ないことからいずれも目標を満足している。

参考表 2-2 実試料における定量下限値試験結果

物質名	流入下水							汚泥 (遠心分離の沈殿汚泥)						
	試験濃度 μg/L	添加濃度 μg/L	平均濃度 μg/L	10s	変動係数 %	回収率 %	判定	試験濃度 μg/kg	添加濃度 μg/kg	平均濃度 μg/kg	10s	変動係数 %	回収率 %	判定
4-t-ブチルフェノール	0.3	0.3	0.25	0.25	10	84								
4-n-ヘキシルフェノール	0.3	0.3	0.30	0.28	9	99								
4-n-ヘキシルフェノール	0.3	0.3	0.27	0.25	9	90								
4-ヘプチルフェノール	0.3	0.3	0.37	0.31	8	123								
4-n-オクチルフェノール	0.3	0.3	0.38	0.37	10	127								
4-t-オクチルフェノール	0.3	0.2	0.35	0.30	9	131		50	50	46	38	8	50	
ニルフェノール	0.3	0.3d	0.28	0.20	6	93	d	150	100	129	39	3	68	
ビスフェノールA	0.03	0.03d	0.04	0.026	19	120	d	50	50	41	9.4	2	53	
2,4-ジクロロフェノール	0.06	0.06d	0.046	0.035	8	76	d	50	50	24	7.5	3	49	
フタル酸ジエチル (DEP)	0.6	0.6d	0.60	0.10	2	100	d	100	100	85	19	2	85	
フタル酸ジプロピル (DppP)	0.6	0.6	0.84	0.48	6	140								
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)	0.6	0.6d	0.72	0.10	2	120	d	100	100	112	35	3	112	
フタル酸ジヘキシル (DHP)	0.6	0.6	0.61	0.36	9	102								
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	0.6	0.6d	0.66	0.39	6	105	d	500	500d	730	172	2	146	d
フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)	0.6	0.6d	0.63	0.30	5	105	d							
フタル酸ブチルヘキシル (BBP)	0.6	0.6d	0.62	0.10	1	103	d	100	100	106	15	1	106	
ヘンゾ(a)ピレン	0.03	0.03d	0.024	0.055	23	80	d							
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	0.03	0.05d	0.05	0.012	2	103	d	100	100	122	39	3	122	
4-ニトロトルエン	0.03	0.03	0.03	0.028	9	101								
ヘンゾフェノン	0.03	0.05d	0.046	0.004	1	92	d	50	50	46	18	4	87	
スチレンの2及び3量体 ¹⁾	0.03	0.2	0.034	0.032	10	119		50	42	58	12	2	123	
n-ブチルベンゼン	0.3	0.3	0.125	0.04	3	42								
ホリ臭化ビフェニル類 (PBBs) ²⁾	0.09	0.1	0.14	0.06	4	140								
オクタクロスチレン	0.09	0.1	0.07	0.07	8	70								
ニルフェノールエチシレート(n=1-4)	0.6	-	12.4	14	11	-		300	-	783	54	1	-	
ニルフェノールエチシレート(n=5)	0.6	-	252	76	3	-		100	-	99	58	6	-	
17-イストラジオール	0.0006	-	0.021	0.021	10	-		5	2	5.9	2.4	4	146	

注1) 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン
注2) 6形態の平均値

試験濃度 繰り返し試験を実施する目標濃度。必要に応じて標準物質またはサケ-ト物質を添加。
 添加濃度 試料中の濃度が低い時に添加した濃度。d はサケ-ト物質の添加。
 平均濃度 繰り返し試験(n=5) の試料平均濃度。
 10s 繰り返し試験(n=5)における標準偏差(s)の10倍値。
 変動係数 繰り返し試験(n=5)における試料濃度の変動係数。
 回収率 添加した場合における、添加濃度に対する目的物質の回収率(平均値)。
 判定 10s値が試験濃度に比べ低いことを目標とする。
 : クリア, : やや高いが概ねクリア, d: サケ-ト物質で確認(劣)
 初期濃度が試験濃度より大きいため予定の濃度で試験実施できなかった物質

注 表中の「試験濃度」を定量下限値として設定する

e .本調査における検出下限値および定量下限値

本調査に用いた分析手法における検出下限値および定量下限値を参考表 2-3 に示す。

参考表 2-3 各物質の定量下限値と検出下限値

物質名		水試料 (μg/L)		汚泥試料 (mg/kg-dry)		
		検出下限値	定量下限値	検出下限値	定量下限値	
4-t-ブチルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
4-n-ペンチルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
4-n-ヘキシルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
4-ヘプチルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
4-n-オクチルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
4-t-オクチルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
ノニルフェノール		0.1	0.3	0.15	0.5	
ビスフェノール A		0.01	0.03	0.15	0.5	
2,4-ジクロロフェノール		0.02	0.06	0.15	0.5	
フタル酸ジエチル (DEP)		0.2	0.6	0.3	1	
フタル酸ジプロピル (DprP)		0.2	0.6	0.3	1	
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)		0.2	0.6	0.3	1	
フタル酸ジペンチル (DPP)		0.2	0.6	0.3	1	
フタル酸ジヘキシル (DHP)		0.2	0.6	0.3	1	
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)		0.2	0.6	1.5	5	
フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)		0.2	0.6	0.3	1	
フタル酸ブチルベンジル (BBP)		0.2	0.6	0.3	1	
ベンゾ(a)ピレン		0.01	0.03	-	-	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル		0.01	0.03	0.3	1	
4-ニトロトルエン		0.01	0.03	-	-	
ベンゾフェノン		0.01	0.03	0.15	0.5	
スチレンの2及び3量体		0.01	0.03	0.15	0.5	
n-ブチルベンゼン		0.1	0.3	-	-	
ホリ臭化ビフェニル類 (PBBs)		0.01	0.03	-	-	
オクタクロロスチレン		0.01	0.03	-	-	
ノニルフェノールイソシレート	(n=1~4)	0.2	0.6	0.9	3	
	(n=5)	0.2	0.6	0.3	1	
ノニルフェノキシ酢酸類		0.5 ¹	1.5 ¹	-	-	
エストロゲン (人畜由来 ホルモン)	17-エストラジオール	ELISA法	0.0002	0.0006	0.015	0.05
		LC/MS/MS法	0.0005 ²	0.0015 ²	-	-
	エストロン	LC/MS/MS法	0.0005 ²	0.0015 ²	-	-
		LC/MS/MS法	0.0005 ²	0.0015 ²	-	-

試料区分 水試料 流入下水,初沈流入水,初沈流出水,終沈流出水,放流水,返流水,高度処理水など

汚泥試料 初沈汚泥,余剰汚泥,濃縮汚泥,消化汚泥,脱水汚泥,焼却灰など

“-” 本調査の対象外。なお,マニュアルでは検出下限値,定量下限値が定められていない。

“1” マニュアルには記載されていない。別途検討を行って設定した(参考資料参照)。

“2” マニュアルには記載されていない。表 3-2 に示す参考文献に準じた。

注 ELISA法は,Assay desings社製のELISAキットを使用。

【参考-3】ニルフェノキシ酢酸類の分析方法について

ニルフェノキシ酢酸類の分析方法は参考図 3-1 に示すとおりである。

検出下限値・定量下限値の設定

ニルフェノキシ酢酸類について、目標検出下限値および定量下限値をニルフェノールエトキレートと同程度の 0.2 および 0.6 μg/L として、精製水および標準溶液を用いた繰り返し試験(5 回)を実施した結果、測定値の変動が大きく目標を達成できなかった。そこで、目標検出下限値および定量下限値を 0.5 および 1.5 μg/L として実施し、下表の結果が得られ、3s および 10s が目標検出下限値および目標定量下限値を下回る良好な結果が得られた。

3-1 (1.5 g/L)

測定物質	操作 ブランク値 (μg/L)	標準溶液繰り返し試験				
		添加濃度 (μg/L)	標準偏差(s)		3s	10s
			ブランク試験	繰返試験		
NP1EC	<0.001	1.5	0.0000	0.0139	0.0417	0.139
NP2EC	0.025	1.5	0.0069	0.0388	0.1165	0.388
NP3EC	0.0456	1.5	0.0063	0.0461	0.1384	0.461

用語解説における「精度管理目標値確認試験」と同様の試験、5 回測定

添加回収試験

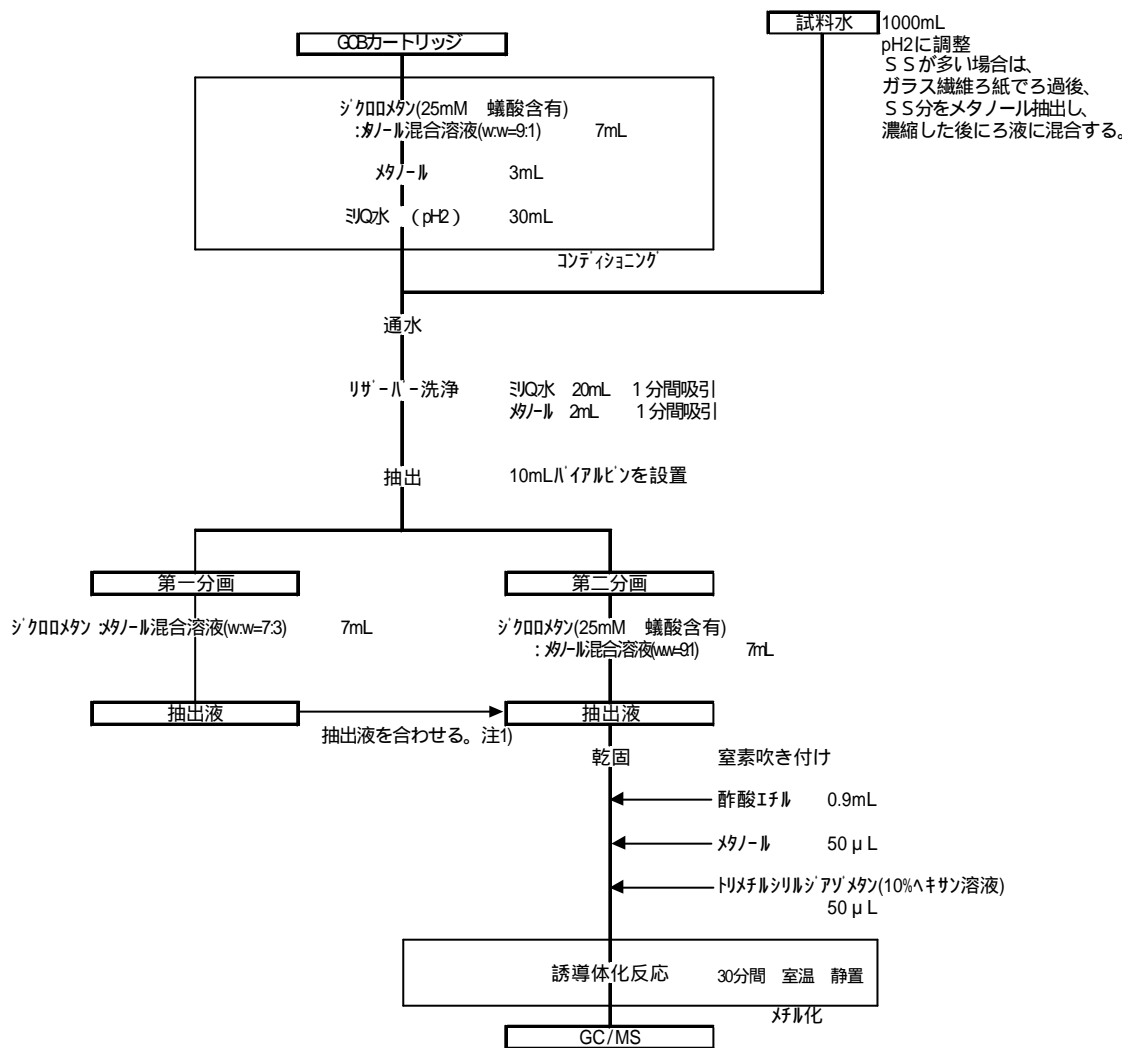
精製水、流入下水、処理水を用いて、添加回収試験(各 5 回測定)を実施した。添加濃度は、定量下限値の 3 倍程度になるように設定したが、流入下水について初期濃度がそれ以上の場合は、その濃度の 2 ~ 3 倍程度になるように添加した。

試験の結果、添加回収率は、86 ~ 127%と概ね良好であり、変動係数に付いてみると、ややバラツキはあるものの、概ね 20%以下であった。試験結果は、次表に示している。

3-2

測定物質	精製水		流入下水			処理水		
	回収率 (%)	変動係数 (%)	濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
NP1EC	85	19	0.6	77	19	0.6	87	17
NP2EC	95	18	21	100	6	1.5	94	17
NP3EC	88	17	10	86	21	1.7	127	19

添加回収試験の方法は、用語解説に示す。



注1 参考文献2)では、第二分画のみの分取となっているが、検討した結果、第一分画にも目的物質が溶出していたため、ここでは、第一分画および第二分画を合わせて測定することとした。

参考資料)

1)大阪大学大学院工学研究科環境工学専攻 藤田正憲研究室研究資料 水環境中の環境ホルモン物質の機器分析

2)Antonio Di Corcia and Roberto Samperi, Antonio Marcomini :

Monitoring Aromatic Surfactants and their biodegradation intermediates in raw and treated
sewages by solid-phase extraction and liquid chromatography :

Environmental Science and Technology (1994) , 28, 850-

参考図 3-1 n-アルキルフェニル酢酸類の分析方法

参考-4】調査対象処理場

参考表4 調査対象処理場一覧表

自治体名	処理場名	年度			項目					処理方式	
		H10	H11	H12	流入・処理水	水処理工程	汚泥処理工程	高度処理	返流水	水処理	汚泥処理
札幌市	厚別処理場/厚別ポンプ									標準法	濃縮・脱水、工場でコンポスト
	拓北処理場									標準法	濃縮
仙台市	南蒲生浄化センター									スラッジエレーション法	濃縮・脱水
	広瀬川浄化センター									AO法+急速砂ろ過+リソ	濃縮・脱水
	秋保温泉浄化センター									OO法	濃縮
	上谷川下水処理場									標準法+凝沈+急速砂ろ過	濃縮+消化+脱水
茨城県	霞ヶ浦浄化センター									標準法+急速砂ろ過	濃縮+消化+脱水+焼却
埼玉県	荒川処理センター						排ガス			標準法	濃縮・脱水、脱水+焼却
	市野川上流浄化センター									OO法	濃縮、脱水
	元荒川処理センター									標準法	濃縮・脱水、脱水+焼却
	新河岸川処理センター									標準法	濃縮+脱水+焼却+固形化
	中川処理センター									標準法	濃縮+消化+脱水+焼却
	古利根川処理センター									標準法	濃縮+消化+脱水+焼却
東京都	多摩川上流処理場									標準法+急速砂ろ過+リソ	濃縮+脱水+焼却
	北多摩一号処理場									標準法, スラッジエレーション法	濃縮+脱水+焼却+固形化
	南多摩処理場									標準法+凝沈+急速砂ろ過	濃縮+脱水+焼却
	森ヶ崎処理場									標準法	濃縮+消化+脱水, 南部で焼却
	落合処理場									標準法+急速砂ろ過	小台へ送泥
川崎市	等々力水処理センター									酸素活性汚泥法	濃縮, スラッジセンターで処理
	入江崎水処理センター/総合スラッジセンター									標準法	濃縮, スラッジセンターで処理
	麻生水処理センター									標準法	濃縮, スラッジセンターで処理
	加瀬水処理センター									標準法	濃縮, スラッジセンターで処理
横浜市	北部第二下水処理場/北部汚泥センター						排ガス			標準法	濃縮+脱水+焼却
	都筑下水処理場									標準法, AAO+急速砂ろ過+リソ(一部)	汚泥処理センターで処理
	金沢下水処理場									標準法, 循環法	汚泥処理センターで処理
	神奈川下水処理場									標準法, AAO+急速砂ろ過+リソ	汚泥処理センターで処理
	港北下水処理場									標準法	汚泥処理センターで処理
	西部下水処理場									標準法	汚泥処理センターで処理
名古屋市	山崎下水処理場/山崎汚泥処理センター									標準法	濃縮+脱水+焼却
	掘留下水処理場									標準法+急速砂ろ過+凝沈+活性炭吸着法	山崎奥田へ送泥
	名城下水処理場									標準法+急速砂ろ過+活性炭	山崎へ送泥
滋賀県	湖南中部浄化センター									凝集剤添加循環変法+急速砂ろ過, 凝集剤添加A20+急速砂ろ過	濃縮+脱水+溶融
	湖西浄化センター									循環式硝化脱窒法+急速砂ろ過, 凝集剤添加活性汚泥法+急速砂ろ過	濃縮+脱水
	東北部浄化センター									循環式硝化脱窒法+急速砂ろ過, 凝集剤添加活性汚泥法+急速砂ろ過	濃縮+脱水
	高島浄化センター									循環式硝化脱窒法+急速砂ろ過, 凝集剤添加活性汚泥法+急速砂ろ過	濃縮+脱水
京都府	洛南浄化センター									標準法, 循環式硝化脱窒法+急速砂ろ過+凝沈	濃縮+消化+脱水
	洛西浄化センター									標準法+循環式硝化脱窒法	濃縮+消化+脱水+焼却
京都市	鳥羽処理場									硝化促進型活性汚泥法	濃縮+消化+脱水+焼却+溶融+固形化
	伏見処理場									標準法, AO法	濃縮+脱水
	吉祥院処理場									標準法, 酸素活性汚泥法	鳥羽へ送泥
大阪府	渚処理場									標準法+急速砂ろ過+曝気式庭間接触酸化池	大阪北東I-センターへ送泥
	中央下水処理場									標準法, AO法	濃縮+脱水+焼却+溶融
	大井処理場									A20法+急速砂ろ過	濃縮+脱水+焼却
	湾岸中部処理場									標準法, A20法+急速砂ろ過(一部)	大阪北東I-センターへ送泥
大阪市	今福下水処理場/放出下水処理場								標準法, AO法	濃縮+消化+脱水+焼却	
神戸市	垂水処理場									循環式硝化脱窒法, AO法	濃縮+消化+脱水
福岡市	西部水処理センター/資源センター									標準法, AO法	濃縮+消化+脱水+焼却

【参考-5】下水道で優先的に取り組むべき物質の検討

今回の調査で実態把握を行った物質の範囲において、今後、下水道においての取り組みを優先すべきの検討を行った。内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質は多数存在するが、その全てについて同様の調査研究を行うことは多大な時間および費用を要することとなり、効率的な方策とはならない。したがって、下水道における対策検討を今後継続する場合に、下水道として優先的に取り組む物質を選定することが効率的であると考えられる。

例えば、継続したモニタリングを行う場合には、多くの物質について把握するのではなく、当該処理場において特徴的な物質あるいは実態を継続して把握しておくことが望まれる物質を抽出し、モニタリングの代表物質と仮定することも一つの方法である。また、初めて実態調査を実施する処理場等において、他都市の処理場との比較により当該処理場の特徴を検討したい場合など、いくつかの代表的な項目から順次、着手することが考えられる。

本調査において、下水道で優先的に取り組むべき物質の検討を行い、今後、各研究機関や自治体において、下水道における調査研究に取り組む場合の物質の選定に際し、参考として考えることができる。

今回、調査を実施した物質の範囲において、下水道として有線すべき物質の観点としては、参考表 5-1 に示すものが考えられる。

- ・ 流入下水や放流水における検出状況および濃度
- ・ 下水処理場での除去能力と下水処理過程での生成の可能性
- ・ 下水道への流入が非特定のな原因であるかどうか
- ・ 我が国の環境省において優先的に取り組まれる物質や、英国等の対策での優先的取り組み物質など、国内外における水環境における優先取組の状況
- ・ エストロゲン作用など、既研究事例から環境中の生態系への影響についての情報

(なお、下水道の放流先で生じる生物影響等の問題として報告されているのは、殆どエストロゲン作用である)

今後、国内使用量の増加や、低濃度において生態影響が懸念されるなど、より厳しく抑制が求められる等の状況が生じた場合は、これらの物質の選定についても見直されるべきものとする。また、現況の分析技術や分析手法の確立の状況等も勘案する必要がある。

なお、内分泌攪乱化学物質の種類や濃度は、処理場の流入区域の特性にも大きく左右され、放流先の水域における水利用や放流水の希釈効果等の状況も各々異なっている。したがって、個々の下水処理場において検討を行う物質を選定する場合には、当該処理場の状況(流入区域の特性や放流先水域の状況など)を考慮し、抽出することが望ましい。

参考表 5-1 下水道で優先的に取り組むべき物質の選定

物質名	中央値濃度(μg/L)		優先物質	理由
	流入下水	処理水		
4t-オクチルフェノール	tr(0.2)	n.d.		ノニルフェノールに比べ下水道で検出される割合は小さく、また濃度も低いものの、環境省において優先的に検討を行う物質に選定されていること、二級河川での検出頻度が比較的高いこと、エストロゲン作用がノニルフェノールよりも強い研究成果が示唆されていることから抽出した。
ニルフェノール および関連物質 ¹⁾	4.4	tr(0.2)		流入下水中および処理水中から5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められること、環境省において優先的に検討を行う物質に選定されていること、英国等において対策に取り組む物質に選定されていることなどから、抽出した。 なお、関連物質であるニルフェノールエチレート、ニルフェノール酢酸類についても同時に考慮する。
ビスフェノール A	0.53	tr(0.02)		流入下水中および処理水中から5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められること、エストロゲン作用が報告されていることなどから抽出した。
2,4-ジクロロフェノール	0.07	n.d.		流入下水中には5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められるものの他の物質と比べて低濃度であり、処理水においては約7割の検体で検出下限値未満であり、下水放流水中には殆ど含まれていない。
フタル酸ジエチル	3.1	n.d.		流入下水中には5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められるものの、処理水においては9割以上の検体で検出下限値未満であり、下水放流水中には殆ど含まれていない。
フタル酸ジ-n-ブチル	2.7	n.d.		流入下水中には5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められ、環境省において優先的に取り組む物質に選定されているものの、処理水においては約8割の検体で検出下限値未満であり、下水放流水中には殆ど含まれていない。
フタル酸 ジエチルヘキシル	14	tr(0.4)		流入下水中および処理水中から5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められること、環境省において優先的に検討を行う物質に選定されていること、フタル酸エステル類の中で生産・使用量が最も多いことなどから、抽出した。
フタル酸 ブチルヘキシル	tr(0.2)	n.d.		流入下水中には5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められるものの、処理水においては全ての検体で検出下限値未満であり、下水放流水中には殆ど含まれていない。
アジピン酸 ジ-2-エチルヘキシル	0.09	n.d.		流入下水中には5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められるものの、処理水においては約7割の検体で検出下限値未満であり、下水放流水中には殆ど含まれていない。
ベンゾフェノン	0.16	0.05		流入下水中および処理水中から5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められること、他の物質に比べ下水処理場における低減率が低いことなどから、抽出した。
スチレンの 2及び3量体 ²⁾	tr(0.01)	n.d.		流入下水中には5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められるものの、処理水においては全ての検体で検出下限値未満であり、下水放流水中には殆ど含まれていない。
人畜由来ホルモン ³⁾	0.042	0.010		流入下水中および処理水中から5割以上の検体で検出下限値以上の濃度が認められること、英国において対策に取り組む物質に選定されていること、エストロゲン活性が他の化学物質より強いこと、下水処理場における低減率が低いこと、下水道への流入の原因が主にし尿に由来であることから、抽出した。 なお、17-エストラジオールだけでなく、エストロン、イチニルエストラジオールについても、同時に考慮する。

- 1) 濃度は、ノニルフェノールの値
- 2) 検出されたのは2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンのみ
- 3) 濃度は、17-エストラジオール(ELISA法)の値

【参考-6】用語解説

内分泌攪乱化学物質

「外因性内分泌攪乱化学物質（“外因性”は省略されることがある）」とは、「動物の生体内に取り込まれた場合に、本来、その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質（SPEED '98 による）」を意味する。その作用に着目して、「環境ホルモン」という呼ばれ方も定着している。

近年、内分泌学を初めとする医学、野生動物に関する科学、環境科学等の研究者・専門家により、環境中に存在するいくつかの化学物質が、動物の体内のホルモン作用を攪乱することを通じて、生殖機能を阻害したり、悪性腫瘍を引き起こすなどの悪影響を及ぼしている可能性があるとの指摘がなされている。

外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班中間報告書(1997年10月、環境庁)および環境庁の内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について - 環境ホルモン戦略計画 SPEED'98 - (1998年5月、環境庁)においては、内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質として、67種類がリストアップされている(参考表-3)。これらは、農業、プラスチック原料、プラスチック添加剤、船底塗料、界面活性剤、広範囲にわたっている。なお、2000年11月版においては、スチレンの2及び3量体とn-ブチルベンゼンの2物質が除外され、約70物質との表現となっている。

参考(SPEED '98) <http://www.env.go.jp/chemi/end/endindex.html>

調査対象物質

調査対象物質は、参考表-2 に示すとおり、内分泌攪乱作用の疑いのある化学物質 25 物質、関連物質 3 物質の計 28 物質としている。

しかし、前述(1)の SPEED '98 においては、4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-ヘプチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、ニルフェノールの7物質は、1カテゴリーとして数えられているため、SPEED '98(1998年5月版)における67物質の内数としては、19物質を対象としているものである。

なお、スチレンの2及び3量体、ポリ臭化ビフェニル類も、それぞれ1物質としているが、それぞれ複数の形態での測定を行っている。

参考表 6-1 内分泌攪乱作用の疑われている化学物質 (出典 SPEED '98 ,1998.5 版)

番号	物質名	用途等	規制等
1	タリイナシ類	非意図的生成物	大防法, 廃掃法, [大気・土壌・水質環境基準], [タリイナシ類対策特別措置法], POPs, [PRTR法一種]
2	ポリ塩化ビフェニル類(PCB)	熱媒体, ノンカーボン紙, 電気製品	'74化審法一種, '72生産中止, 水濁法, 海防法, 廃掃法, 地下水・土壌・水質環境基準, POPs, [PRTR法一種]
3	ポリ臭化ビフェニル類(PBB)	難燃剤	
4	ヘキサクロロベンゼン(HCB)	殺菌剤, 有機合成原料	'79化審法一種, 未登録, POPs
5	ヘキサクロロフェノール(PCP)	防腐剤, 除草剤, 殺菌剤	'90失効, 水質汚濁性農薬, 毒劇法, [PRTR法一種]
6	2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	除草剤	'75失効, 毒劇法, 食品衛生法
7	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	除草剤	登録, [PRTR法一種]
8	アミトール	除草剤, 分散染料, 樹脂の硬化剤	'75失効, 食品衛生法, [PRTR法一種]
9	アトラジン	除草剤	登録, [PRTR法一種]
10	アケロール	除草剤	登録, 海防法, [PRTR法一種]
11	CAT	除草剤	登録, 水濁法, 地下水・土壌・水質環境基準, 水質汚濁性農薬, 廃掃法, 水道法, [PRTR法一種]
12	ヘキサクロロシクロヘキサン, エチルパラチオン	殺虫剤	ヘキサクロロシクロヘキサンは'71失効・販売禁止, エチルパラチオンは'72失効
13	NAC	殺虫剤	登録, 毒劇法, 食品衛生法, [PRTR法一種]
14	クロルデン	殺虫剤	'86化審法一種, '68失効, 毒劇法, POPs
15	オキシクロルデン	クロルデンの代謝物	
16	trans-ナクドール	殺虫剤	ナクドールは未登録, ヘブタクロールは'72失効
17	1,2-ジブrom-3-クロロベンゼン	殺虫剤	'80失効
18	DDT	殺虫剤	'81化審法一種, '71失効・販売禁止, 食品衛生法, POPs
19	DEEandDDD	殺虫剤 (DDTの代謝物)	未登録
20	カネチ	殺ダニ剤	登録, 食品衛生法, [PRTR法一種]
21	アルドリッ	殺虫剤	'81化審法一種, '75失効, 土壌残留性農薬, 毒劇法, POPs
22	イントリッ	殺虫剤	'81化審法一種, '75失効, 作物残留性農薬, 水質汚濁性農薬, 毒劇法, 食品衛生法, POPs
23	ディルトリン	殺虫剤	'81化審法一種, '75失効, 土壌残留性農薬, 毒劇法, 食品衛生法, 家庭用品法, POPs
24	イントスルファン(ヘンゾイレン)	殺虫剤	[登録], 毒劇法, 水質汚濁性農薬, [PRTR法一種]
25	ヘブタクロール	殺虫剤	'86化審法一種, '75失効, 毒劇法, POPs
26	ヘブタクロールキサイド	ヘブタクロールの代謝物	
27	マラチオン	殺虫剤	登録, 食品衛生法, [PRTR法一種]
28	メミル	殺虫剤	登録, 毒劇法
29	メキソール	殺虫剤	'60失効
30	マイレックス	殺虫剤	未登録, POPs
31	ニトロフェン	除草剤	'82失効
32	トキサフェン	殺虫剤	未登録, POPs
33	トリブチルス	船底塗料, 漁網の防汚剤	'90化審法 (TBTOは一種, 他は二種), 家庭用品法, [PRTR法一]
34	トリフェリス	船底塗料, 漁網の防汚剤	'90化審法二種, '90失効, 家庭用品法, [PRTR法一種]
35	トリカルブ	除草剤	登録, [PRTR法一種]
36	アルキルフェノール(C5~C9) ノルフェノール 4-オクチルフェノール	界面活性剤の原料/分解生成物	海防法, [PRTR法一種 (ノルフェノール, オクチルフェノールのみ)]
37	ビスフェノールA	樹脂の原料	食品衛生法, [PRTR法一種]
38	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤	水質関係要監視項目, [PRTR法一種]
39	フタル酸ブチルヘキシル	プラスチックの可塑剤	海防法, [PRTR法一種]
40	フタル酸ジ-n-ブチル	プラスチックの可塑剤	海防法, [PRTR法一種]
41	フタル酸ジシクロヘキシル	プラスチックの可塑剤	
42	フタル酸ジエチル	プラスチックの可塑剤	海防法
43	ヘンゾ(α)ピレン	非意図的生成物	
44	2,4-ジクロロフェノール	染料中間体	海防法
45	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	プラスチックの可塑剤	海防法, [PRTR法一種]
46	ヘンゾフェン	医薬品合成原料, 保香剤等	
47	4-ニトロトルエン	2,4-ジニトロトルエンなどの中間原料	海防法
48	オクタクロシレン	有機塩素系化合物の副生成物	
49	アルデイカーブ	殺虫剤	未登録
50	ヘノミル	殺菌剤	登録, [PRTR法一種]
51	キボソ(クロルデン)	殺虫剤	未登録
52	マンゼブ(マンコゼブ)	殺菌剤	登録, [PRTR法一種]
53	マンネブ	殺菌剤	登録, [PRTR法一種]
54	メナム	殺菌剤	'75失効
55	トリブジン	除草剤	登録, 食品衛生法
56	シアルメトリ	殺虫剤	登録, 毒劇法, 食品衛生法, [PRTR法一種]
57	イスエンボレート	殺虫剤	登録, 毒劇法
58	フエンボレート	殺虫剤	登録, 毒劇法, 食品衛生法, [PRTR法一種]
59	ヘルメトリ	殺虫剤	登録, 食品衛生法, [PRTR法一種]
60	ビンカロリ	殺菌剤	'98失効
61	シネ	殺菌剤	登録, [PRTR法一種]
62	シラム	殺菌剤	登録, [PRTR法一種]
63	フタル酸ジヘンチル		我が国では生産されていない
64	フタル酸ジヘキシル		我が国では生産されていない
65	フタル酸ジブチル		我が国では生産されていない
(66)	スレンの2及び3量体	スレン樹脂の未反応物	スレンモノマーは海防法, 毒劇法, 悪臭防止法
(67)	n-ブチルベンゼン	合成中間体, 液晶製造用	

注1: SPEED'98(2000年11月版)においてはスレンの2及び3量体, n-ブチルベンゼンが除外されている

注2: [] はSPEED'98(2000年11月版)において追加された規制

参考表 6-2 調査対象物質

物資名	物質数				備考	
	H10年度	H11年度	H12年度	SPEED'98		
内 分 泌 攪 乱 作 用 の 疑 い の あ る 化 学 物 質	アルキルフェノール類					
	4-t-ブチルフェノール	1			1	
	4-t-ヘキシルフェノール	2				
	4-t-ヘキシルフェノール	3				
	4-ヘフチルフェノール	4				
	4-n-オクチルフェノール	5				
	4-t-オクチルフェノール	6	1			
ノニルフェノール	7	2	1		河川調査においては、4-tおよび4-nで1物質とカウント	
ビスフェノールA	8	3	2	2		
2,4-ジクロロフェノール	9	4		3		
フタル酸ジエチル (DEP)	10	5		4		
フタル酸ジプロピル (DPP)	11			5		
フタル酸ジ-n-ブチル (DBP)	12	6		6		
フタル酸ジヘキシル (DHP)	13			7		
フタル酸ジヘキシル (DHP)	14			8		
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)	15	7	3	9		
フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP)	16			10		
フタル酸ブチルヘキシル (BBP)	17	8		11		
ヘキサリン	18			12		
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	19	9		13		
4-ニトロトルエン	20			14		
ヘキサリン	21	10	4	15		
スチレンの2及び3量体	22	11		16	H10夏期1形態、以降5形態で測定	
n-ブチルベンゼン	23			17		
ホリ臭化ビフェニル (PBBS)	24			18	H10夏期・秋期:19形態で測定	
オクタクロリスチレン	25			19		
関 連 物 質	ノニルフェノールエトキシレート	26	12	5	-	n=1~4, n 5の2区分で測定
	ノニルフェノキシ酢酸			6	-	3形態で測定
	17-β-イストラジオール	27	13		-	H12はELISA法, LC/MS/MS法の両方で測
エストロン			7	-		
エチニルイストラジオール				-		

スチレンの2及び3量体
 H10夏期 1,3-ジフェニルプロパン
 H10秋期 1,3-ジフェニルプロパン, 2,4-ジフェニル-1-ブテン, cis-1,2-ジフェニルシクロブタン, trans-1,2-ジフェニルシクロブタン, 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン
 H10冬期以降 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン, 1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン, 1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン

注 SPEED'98(2000年11月版)においては、スチレンの2及び3量体、n-ブチルベンゼンが除外されている。

高度処理の運転条件

高度処理は、その目的とする用途により目標水質が定められ、高度処理の運転条件を設定する因子となっている。

本調査における高度処理の運転条件の概要は、参考表-5 のとおりである。

参考表 6-3 調査対象高度処理の運転条件概要

方式	調査箇所数	運転条件の概要	備考
砂ろ過	8	上向流式急速砂ろ過	
オゾン	7	オゾン注入率 0.7 ~ 15mg/L	
活性炭	3	通水速度 130 ~ 190m/日 84L/日(生物活性炭)	実施 実験施設
RO膜	2	低圧逆浸透膜(スパイラル型)	
MF膜	1	精密ろ過膜	

