

のと考えられる。また、塩素処理によって17-β-エストラジオールのエストロゲン様作用は大きく低減するので、図-11に示される塩素による作用の増大要因は17-β-エストラジオールにあるのではない。

以上まとめると、図-11中の塩素処理前の水のエストロゲン様作用に対しては、一般有機物の他に個別物質として17-β-エストラジオールが寄与している可能性がある。しかし、塩素処理後のエストロゲン様作用に対しては、水中有機物の塩素化または酸化作用の結果生成する物質の効果が大きいものと考えられる。

なお、17-β-エストラジオールをはじめ4-ノニルフェノールなどの凝集、活性炭処理過程での濃度変化は測定しておらず、今後の課題である。

4.3 まとめ

琵琶湖水から検出されるエストロゲン様作用は、凝集、さらに活性炭処理を経るにつれて低減し、活性炭処理後の作用はほぼ消失した。活性炭処理にともなうエストロゲン様作用の低減は、TOCの除去性とほぼ対応しているものと考えられた。一方、塩素処理を行うと、エストロゲン様作用はいずれの水でも増大した。

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

工学的立場からは、水道水のエストロゲン様作用低減化のためには、現在リストアップされているような個別物質の除去に加えて、塩素接触前に、TOC、KMnO₄消費量などとして測定される一般有機物の除去も重視すべきであると指摘しうる。

5. まとめ

(1) 水中エストロゲン様作用の構成と塩素による変化について

琵琶湖水のエストロゲン様作用による個別物質の寄与、および塩素による変化について、図-9のように推定した。塩素処理によるエストロゲン様作用の増大要因については、塩素による塩素化または酸化作用の結果生成する物質の効果が大きいものと推察された。

(2) 浄水処理過程での処理性について

琵琶湖水から検出されるエストロゲン様作用は、凝集、さらに活性炭処理を経るにつれて低減し、活性炭処理後の作用はほぼ消失した。活性炭処理にともなうエストロゲン様作用の低減は、TOCの除去性とほぼ対応しているものと考えられた。一方、塩素処理を行うと、エストロゲン様作用はいずれの水でも増大した。

重要な点は、水道水のエストロゲン様作用においても、いわゆるトロハロメタン問題と同じ構造の問題が存在することが明らかになったことである。すなわち、水処理後の残存有機物と塩素とが反応すればエストロゲン様作用が生成することを指摘した。

工学的立場からは、水道水のエストロゲン様作用低減化のためには、個別物質の除去に加えて、塩素接触前に、TOC、KMnO₄消費量などとして測定される一般有機物

をできるだけ除去しておくことが重要であるといえる。

6. 東京都玉川水処理実験施設サンプルMVLNアッセイ報告

6. 1 試験方法

- ①ジクロロメタンに溶解しているサンプルに対し、窒素パーズを行い、乾固。
- ②所定量のエタノール(250~5000 μ L)を添加して再溶解。濃縮倍率は1000~20000倍。
- ③MVLN細胞の培養液に添加。培養液中のエタノール最大濃度1%。
- ④2日培養後、ルシフェラーゼ・アッセイ。

6. 2 試験結果の評価法

1) 酵素活性相対値

各投与量における転写活性の大きさは、 17β エストラジオールの活性を100%として、百分率として表示した。

2) エストロゲン様作用強度

MVLN細胞の培養液1mLあたりに添加する試料量を1mL増加させたときの、酵素活性相対値の増加量で表示。これは後に示す図-12, 図-13, 図-18, 図-19の傾きに相当する。単位は、%/ (mL/mL-培養液)。

6. 3 試験結果

前半調査の結果(平成11年11月採水)を図-12~図-17に、後半調査の結果(平成12年1月採水)を図-18~図-24に示す。以下に要点をまとめる。

1) まず、原水にエストロゲン様作用が認められる。無添加系①原水と、5 μ g/L添加系 着水井流入水とは比較可能であるが、前半調査、後半調査のそれぞれで、大きな差はない。後半調査時の原水(無添加系①原水、および5 μ g/L添加系 着水井流入水)の

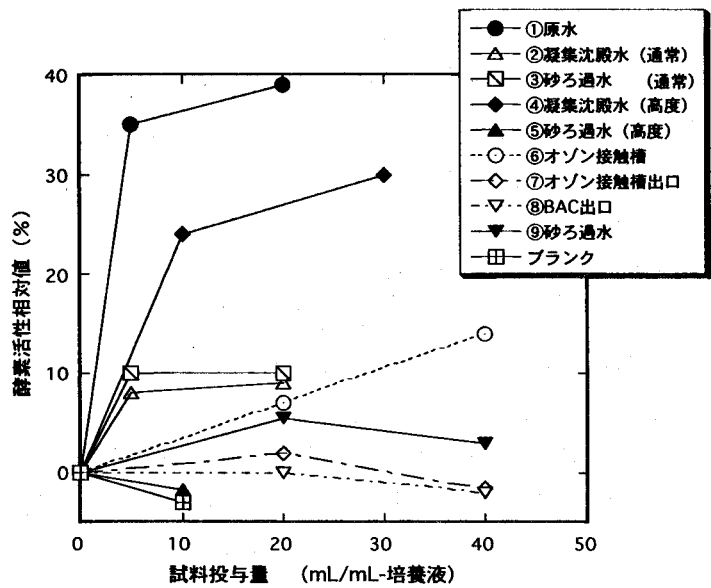


図-12 無添加系試料水の試験結果(前半調査)

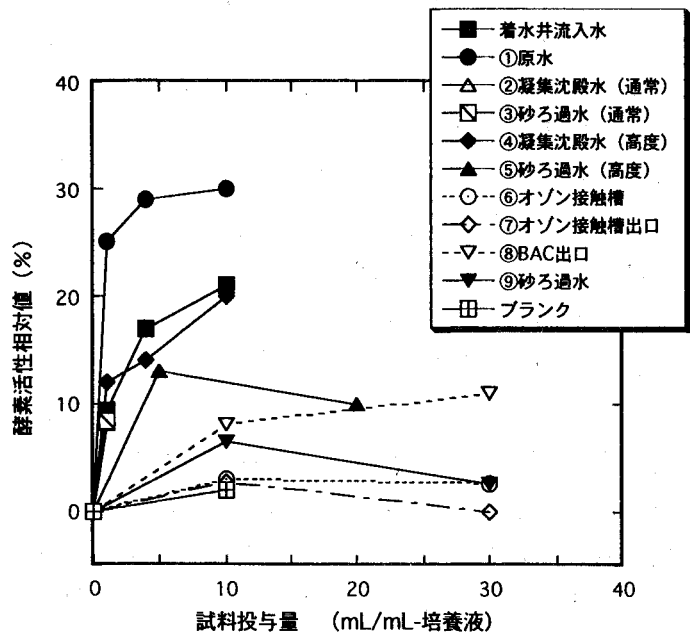


図-13 5 μ g/L添加系試料水の試験結果(前半調査)

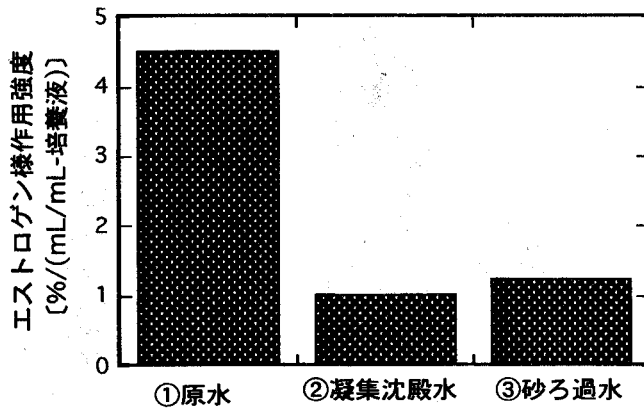


図-14 無添加系 通常処理系(前半調査)

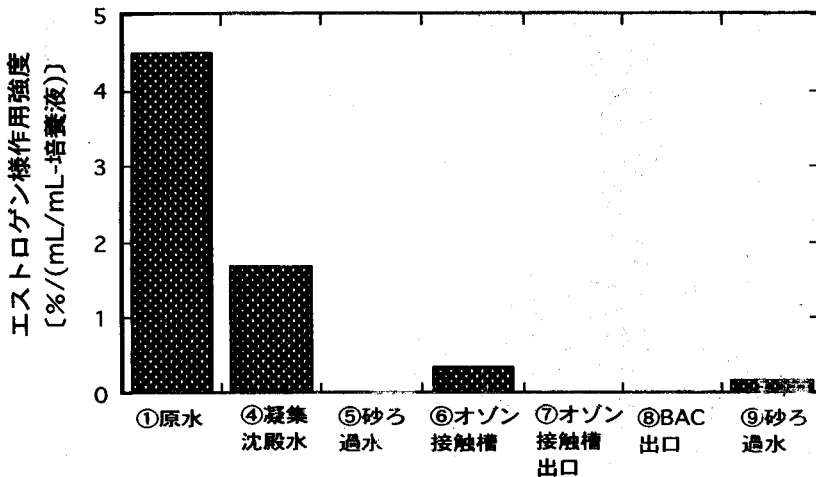


図-15 無添加系 高度処理系(前半調査)

エストロゲン様作用の方が強いことがわかる。これらの作用には 17β エストラジオールなどが寄与している可能性が考えられる。なお、この作用の強さを琵琶湖水と比較（例えば図-1）すると非常に強い。

- 2) 各物質を $5\mu\text{g/L}$ 添加することで、前半調査ではエストロゲン様作用強度が2.3倍に増大（図-17、①原水）したが、後半調査では原水に強いエストロゲン様作用が認められるため、物質添加によって作用は増大しなかった（図-19、図-23、図-24の着水井流入水と①原水との比較）。
- 3) 塩素注入のない④凝集処理水をみると、前半調査では、無添加系、 $5\mu\text{g/L}$ 添加系ともに、凝集沈殿によって作用強度は $1/2$ 以下に低減しているが、後半調査では、低減効果はほとんどみられない。これに対し、塩素注入を伴った②凝集処理水の作用はいずれも大きく低減している。塩素による分解が進行した可能性が考えられる。
- 4) その後の砂ろ過によってもさらに低減している。ただし、凝集処理水の作用が強い場合には砂ろ過水の作用は残存する。砂ろ過水での作用が認められなくなった例が図-15であり、作用が残存している例が図-17、図-22、図-24である。
- 5) オゾン処理後の水については、前半調査、後半調査ともに、エストロゲン様作用はわずかで、無添加系（図-15、図-22）と $5\mu\text{g/L}$ 添加系（図-17、図-24）との差も認められない。

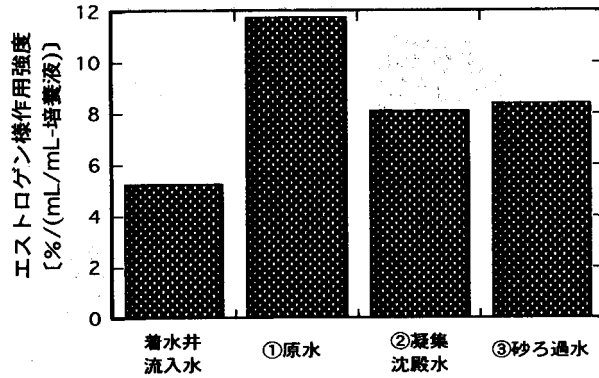


図-16 5 μg/L添加系通常処理系(前半調査)

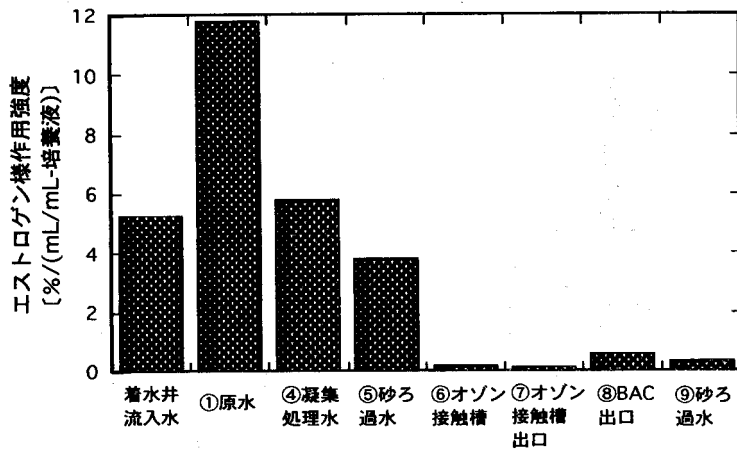


図-17 5 μg/L添加系 高度処理系(前半調査)

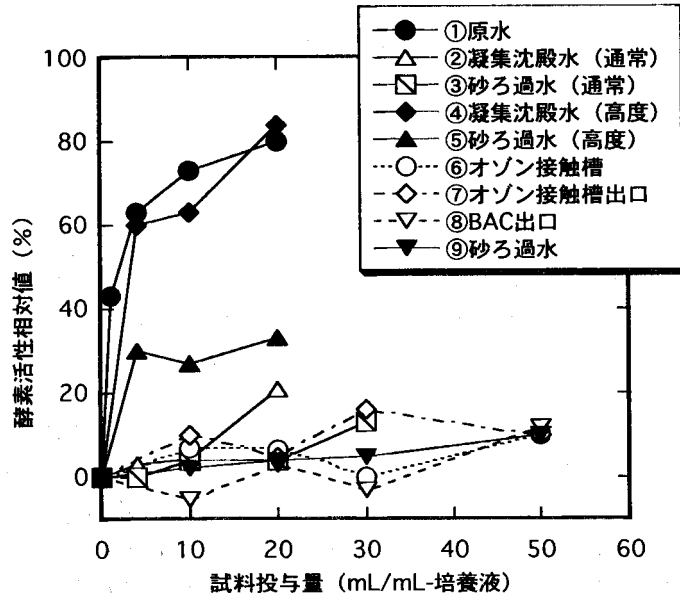


図-18 無添加系試料水の試験結果(後半調査)

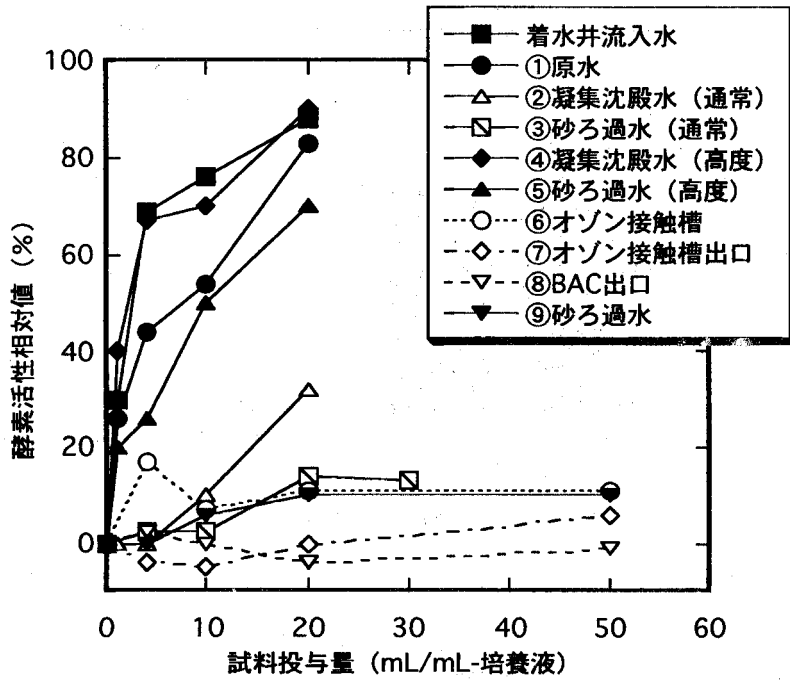


図-19 5 μg/L添加系試料水の試験結果 (後半調査)

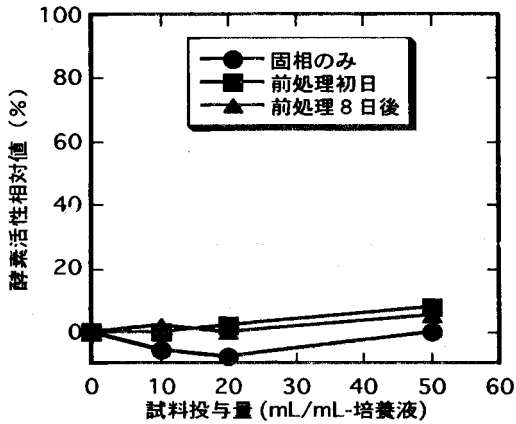


図-20 ブランク試料試験結果

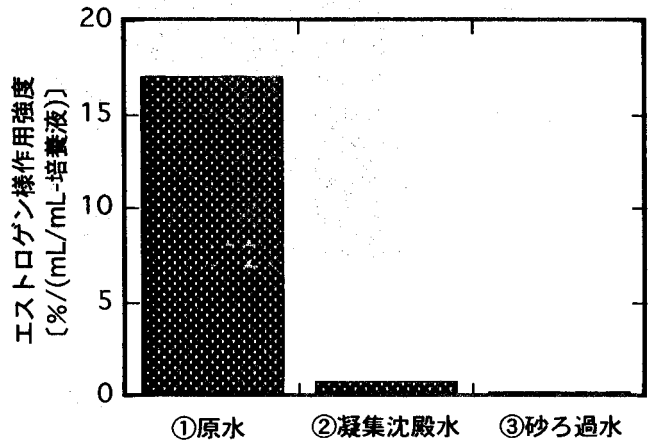


図-21 無添加系通常処理系 (後半調査)

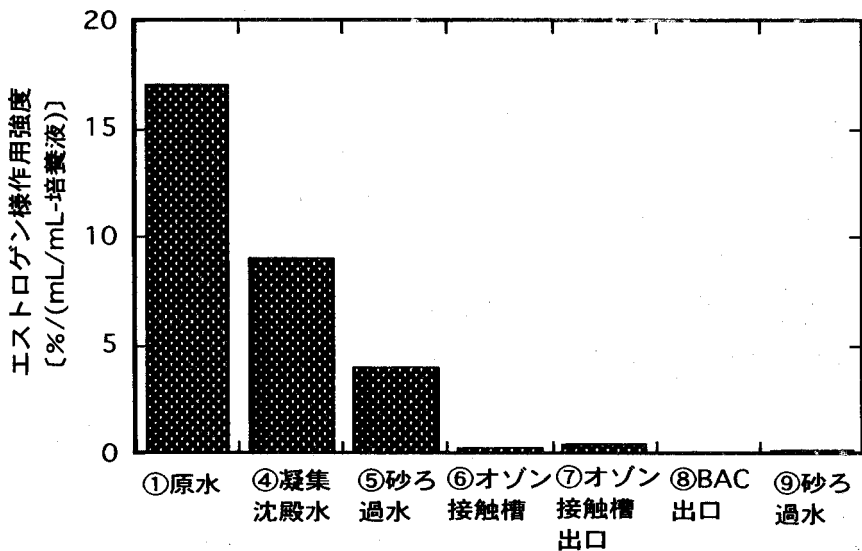


図-22 無添加系高度処理系 (後半調査)

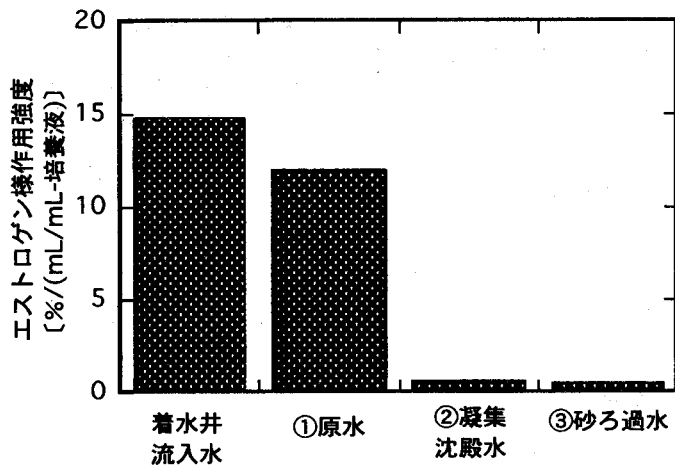


図-23 5 μg/L添加系通常処理系 (後半調査)

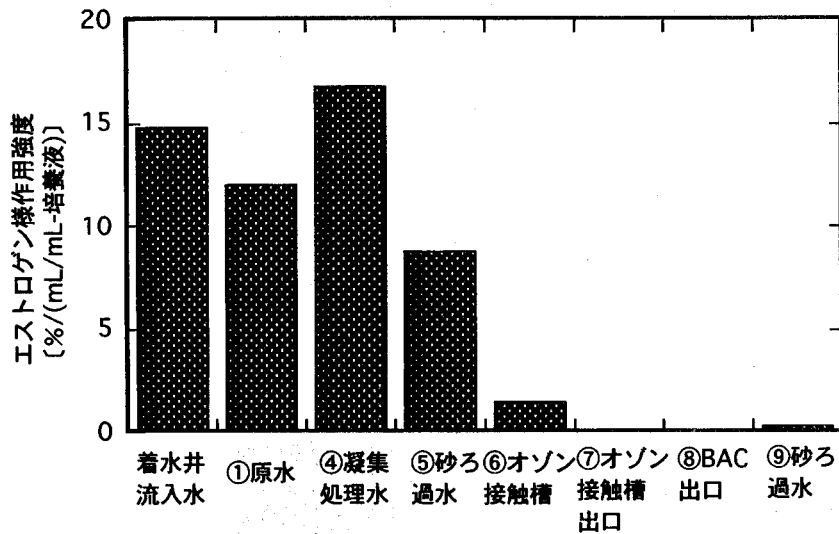


図-24 5 μg/L添加系高度処理系 (後半調査)

参考文献

- 1) Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee (EDSTAC), Final Report, 1998.
- 2) 平成10年度厚生科学研究費補助金 内分泌かく乱化学物質の水道水からの暴露等に関する調査研究報告書, 5.2 MVLNアッセイ, pp.206-228, 1999.
- 3) S.Itoh, H.Ueda, T.Nagasaka, G.Nakanishi and H.Sumitomo, Evaluating Variation of Estrogenic Effect by Drinking Water Chlorination with the MVLN Assay, Proceedings of The 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment And Control of Environmental Contaminants-ECOHAZARD '99-, 5-8 Dec.1999, Otsu, Japan, pp.92-99.
- 4) M.Pons, D.Gagne, J.C.Nicolas, M.Mehtai, A New Cellular Model of Response to Estrogens: A Bioluminescent Test to Characterize (Anti)Estrogen Molecules, BioTechniques, Vol.9, No.4, pp.450 - 459, 1990.

- 5)環境庁水質保全局水質管理課, 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質, 底質, 水生生物), 1998.
- 6)水町昌代, 小田原光宏, 山本仁史, アルキルフェノール及びビスフェノールAの同時分析法に関する検討, 第50回全国水道研究発表会講演集, pp.562-563, 1999.
- 7)E.M.Thurman and R.L.Malcolm, Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances, Environmental Science & Technology, Vol.15, No.4, pp.463-466, 1981.
- 8)Y.Goda, A.Kobayashi, K.Fukuda, S.Fujimoto, M.Ike and M.Fujita, Development of the ELISAs for Detection of Hormone-Disrupting Chemicals, Proceedings of The 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment And Control of Environmental Contaminants-ECOHAZARD '99-, 5-8 Dec.1999, Otsu, Japan, pp.121-128.
- 9)生物起因の異臭味水対策の指針 1999年版, 日本水道協会, 345p., 1999.