

2. 地球温暖化の水質への影響

背景

温暖化効果ガス (CO₂、CH₄、N₂Oなど) の放出 → 地球温度の上昇
 → 気候変動、化学反応・生物反応の上昇、生物相の変化
 → 水質への影響

森林流出硝酸性窒素負荷量の増加 小杉・藤本 (H21,22,23)

- ・地球温暖化→降雨強度の上昇
 →森林での窒素循環の崩壊による硝酸性窒素濃度の上昇
- ・田上山系不動寺流域での調査
 降雨強度が増大することにより森林斜面から高濃度の硝酸性窒素を含む水が溪流に供給される。
- ・物理水文モデル
 メカニズムを定量的に説明
- ・硝酸性窒素濃度と流出負荷量の予測シミュレーション
 流出水の窒素濃度が上昇し、流出負荷量が劇的に増加する。

3. 難分解性有機物

背景

琵琶湖でのBODとCODの乖離現象 → 難分解性有機物の蓄積
 琵琶湖、淀川、大阪湾でも注視される。
 難分解性有機物: 十分な条件下で細菌による分解を経た後に残存する有機物

有機物の分解における栄養塩等の律速 岸本 (H21, 22)

- ・実験室での分解実験 (下水流入水・処理水や燐の添加実験)
- ・下水二次処理水中の微量成分や燐が制限栄養塩になっている。
- ・燐濃度の低下による生分解活性の低下がCOD_{Mn}の上昇の一因である。

難分解性有機物の特性把握と生態毒性 清水 (H21, 22)

- ・湖水中有機物の分解条件、三次元蛍光分析、生態毒性試験など
- ・生分解性試験: ミツキセンサーで溶存有機物による毒性が増加する傾向
- ・難分解性評価には200日程度が必要 (100日の試験が一般的)
- ・生分解試験後は、生物起源と考えられる蛋白質様物質はほとんど残存しない。
- ・増加・蓄積する画分 (フルボ酸様物質) と減少する画分 (フミン酸様物質) がある。
- ・生態毒性評価手法 (藻類光合成阻害試験) の確立
 条件、解析項目、適した藻類種などを提示

難分解性有機物の特性把握と起源の推定 杉山・小島 (H22)

- ・C18吸着溶存有機物→三次元励起蛍光スペクトル→超高分解能質量分析
- ・蛍光-FARAFAC解析から、難分解性有機物として、微生物起源や陸域起源の腐植様物質の可能性が高い。
- ・湖水C18 DOMは、分子量200~800の多数の分子を含み、リグニン様物質を中心に構成されている。
- ・FT-ICR MS分析の結果から、リグニン様物質の領域に検出される物質であることが示唆された。

難分解性有機物の組成と構造特性 日下部 (H23)

- ・ABEE法による単糖組成分析法、AccQ-Tag法によるアミノ酸分析法、核磁気共鳴分光法
- ・難分解性有機物の主要な存在形態は溶存態である。
- ・琵琶湖の難分解性有機物濃度は季節的な変化が少ない。
- ・フミン様物質は分解されずに湖水中に残留・蓄積している。
- ・琵琶湖の溶存態有機物は (置換) 脂肪族成分の構造が多様である。
 スワニー川の溶存態有機物とは異なる成分が含まれている。

難分解性有機物の特性と有機汚濁指標との関係 浅川 (H25)

- ・CODの指標的意義
- ・分画: 疎水性-親水性 酸性-中性-塩基性 分子サイズ
 (樹脂吸着と種々の溶媒での抽出操作で8分画)

DOM (<0.45μm, pH<2) を含む試水をDAX-8樹脂を通過

↓吸着物を0.1N NaOHで溶出: HoA、75%アセトニトリルで溶出: HoN

通過水をXAD-4樹脂を通過

↓吸着物を0.1N NaOHで溶出: TrA 75%アセトニトリルで溶出: TrN

通過水をAG MP-1を通過

↓吸着物を3M水酸化アンモニウムで溶出: Hi/HoB

通過水 HiN

- ・北湖のN4地点の溶存態炭素の分画でDOC 1.1mgC/Lの組成比を明示
 HoA: 14.4%、HoN: 7.4%、TrA: 12.8%、TrN: 8.3%、Hi/HoB: 3.3%、HiA: 0.3%
 HiN: 32.6%、その他: 21.2%
- ・画分によってCOD/TOCが異なる (CODの分解性が異なる)。
- ・COD/TOCとSUVA₂₅₄、リグニンフェノール含有量、脂肪類含有量との関係は不明
- ・画分のCOD値 (1.7mg/L) で試料水のCODの36%を説明可能

難分解性有機窒素成分の変化 相子 (H26, H27)

- ・大阪湾では、水中に微生物によって分解されにくく、生態系での物質循環に利用されにくい難分解性有機窒素 (難利用性有機窒素) が含まれている。
- ・琵琶湖から淀川を経て大阪湾に至る流下過程の変化等を把握
- ・100日間の生分解性試験 (大阪湾中央の水を植種、人工海水組成)
- ・生分解性試験後に全ての試料から難利用性のDONとPONが検出
- ・難利用性窒素の占める割合は上流で高かった。濃度は下流に行くにつれて高くなる傾向にあった。
- ・難利用性DONは (230/300) の蛋白質様物質と相関が高く、フルボ酸やフミン酸様物質とは相関は低かった。
- ・難利用性窒素は、湾奥で濃度が高くなる傾向
- ・難利用性窒素の全窒素に占める割合は湾口が高い
- ・大阪湾への主要な窒素負荷源である琵琶湖・淀川水系から難利用性窒素が流入

4. 医薬品および日用化学品 (PPCPs)

背景

- ・琵琶湖・淀川流域における反復利用による水質の低下
- ・生態系への影響
- ・飲料水を介したヒトへの影響
- ・薬剤耐性菌やウイルスの発生
- ・その他の潜在的影響

淀川流域における存在と挙動 中田 (H21, 22)

- ・淀川流域でPPCPsは測定65成分中、河川水で50成分、下水放流水で53成分が、数ng/L~数十ng/Lで検出 (H21)
- ・37種のPPCPsが琵琶湖を除く淀川水系のいずれかの試料から検出 (H22)
- ・PPCPsは下水放流水混入率が高い河川で高濃度
- ・淀川への負荷量は、宇治川を経由した負荷量が相対的に大きい値となった。
- ・下水処理場からの負荷量が相対的に大きい値となった。

原単位法に基づく流入・流出負荷 須戸 (H21, 22)

- ・琵琶湖流入河川 (7河川) 調査による原単位 (mg/日・人) の把握
- ・流域下水、し尿・雑排水、合併浄化槽、農村下水での原単位の把握
- ・琵琶湖での収支を提示 (流入 703g/日、流出 611g/日)

PPCPsの環境中での分解・消失 須戸 (H23,24)

- ・S沼での浄化率、ラインメータでの土壌分解性を調査・実験により把握
- ・生物分解、光分解、化学分解、底質への吸着を想定
- ・環境要因としてバイオマス量、日射量、水温を想定
- ・水田土壌のように生物活性の高い土壌や、底質と抽水植物のある環境条件下で消失が大きい。
- ・土壌と植生のない条件下では、IDM、KTRIは水温が高く日射量が多い場合は散布1日後には消失するが、水温が低く日射量が低い場合には水中に残留する可能性が示唆された。
- ・水中から徐々に消失するCBZ、CTT、BP、PSDIは、バイオマスの寄与が少なく、CBZは日射により分解速度がやや大きくなる傾向にあった。
- ・CTT、PSD、BPの分解への日射や水温の寄与は小さかった。

流下過程におけるPPCPsの底質・SSへの収着 花本 (H25、26、27)

- ・医薬品類・医薬品、手洗い石鹸、虫除け剤等
- ・底質中含有成分を分析可能な高速溶媒抽出法を構築
- ・azithromycin等の収着性の高い医薬品類は平衡に達していない。
- ・河川水から底質への医薬品類の物質移動定数を算出した。
- ・azithromycin等の抗生物質の減衰には収着の寄与が大きい。

医薬品類の生理活性 井原 (H25、26、27)

- ・下水中や河川水中から検出される医薬品類は医薬品として活性を示すのか？
- ・放流先の水生生物への影響
- ・下水処理水2箇所、桂川2箇所の試水を対象
- ・G蛋白質連結型受容体 (GPCR) を活用
- ・市販薬の半数以上がGPCRを標的としている
- ・受容体の中で最大の遺伝子ファミリーを形成
- ・GPCR活性化: アゴニスト活性 GPCR活性阻害: アンタゴニスト活性
- ・下水中から多くの種類のGPCRアゴニスト活性、アンタゴニスト活性が検出
- ・TGF α shedding assay によって下水からの受容体特異的な活性を検出
- ・アンタゴニスト活性: AT1、D2、 β 1、 α 18、M1、H1、V2受容体
- ・アゴニスト活性: α 2A受容体
- ・毒性試験および環境モニタリングの対象として優先すべき医薬品を提案できる。
- ・河川水からもAT1、H1、M1、 β 1受容体に対するアンタゴニスト活性検出
- ・いずれの受容体も、下水放流口の downstream で活性が高い。
- ・downstreamでのアンタゴニスト活性量

AT1: $\sim 2.5 \times 10^{*3}$ ng/L	H1: $\sim 6.0 \times 10^{*2}$ ng/L
M1: $\sim 5.0 \times 10$ ng/L	β 1: $\sim 8.0 \times 10^{*2}$ ng/L

3D固相濃縮を用いたPPCPs微量分析法の確立 細矢 (H25、26)

- ・迅速・自動モニタリング
- ・3D固相濃縮 \rightarrow 2バルブ・カラムスイッチ分離システムを構築
- ・トラッピング層 PPCPsを水相から捕捉: 捕捉・透過
- ・疑似親水性相互作用分離層 捕捉したPPCPsを十分に保持: 分配・保持
- ・多次元メカニズム分子鑄型 PPCPsの特徴を認識し、夾雑物を排除: 選択的保持・濃縮

抗インフルエンザ薬成分の存在実態と挙動 東 (H25)

- ・Oseltamivir, Oseltamivir carboxylate, Zanamivir, Amantadine, Peramivirを対象
- ・高感度な多成分同時分析法を開発した。
- ・存在実態と挙動をあきらかにした。
- ・オゾン処理による除去の有効性を明らかにした。

河川環境中に残留する医薬品成分の包括的な汚染実態評価 東 (H26)

- ・医薬品及びその薬理活性代謝物も含めた包括的汚染の把握が必要
- ・下水・河川水を対象とした高感度な同時分析法を開発した。
- ・(固相抽出とUPLCESI-MS/MS (MRM) 分析
- ・安威川・神崎川流域を中心として存在実態調査を実施
- ・下水処理でのオゾン処理の有用性を明らかにした
- ・室内回分式実験で、流下過程で薬効を有する医薬品成分が新たに生成

河川環境中での医薬品成分の脱抱合性評価 東 (H27)

- ・医薬品抱合体は脱抱合し容易に活性化する。
- ・グルクロン酸抱合体、硫酸抱合体の脱抱合体酵素を利用
- ・河川環境中に存在する医薬品成分の脱抱合性を評価するアッセイ試験法を開発した。
- ・グルコニダーゼ及びスルホニダーゼの脱抱合反応に適した酵素試薬、反応温度、pH、反応時間や安定性等、反応条件について最適化し、比較的幅広い条件で脱抱合反応が進行することを明らかにした。
- ・実河川試料に適用したところ、グルクロン酸抱合体に比較して硫酸抱合体が多く存在する傾向がみられた。

ヨード系X線造影剤(イオバミドール、イオヘキゾール) 越後 (H21、22、24)

- ・淀川水系ではヨード系造影剤の濃度は流下とともに増加
- ・ヨード系造影剤のTOIへの寄与率は最大20%
- ・給配水過程で、IPDIは塩素と反応し、他物質に変換される可能性がある
- ・代表的な既知の有機ヨウ素副生成物はIPD、IHxと塩素との主反応生成物ではない。
- ・環境試料からのIPD変換生成物(TP)の検出可能性を示した。
- ・IPDと塩素との反応生成物の構造推定を行った。

5. 難分解性有機汚染物質 (POPs) 等

背景

POPs等は、高蓄積性、難分解性、長距離移動性、毒性という特徴を有する。環境中での広範囲かつ長期にわたる生態系への影響が懸念される。水にも油にも溶け、処理が困難である。

POPs条約 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 未規制物質

POPs条約に含まれる農薬等の淀川水系での挙動 西村 (H21、22)

- ・POPs濃度レベル: 溶存態、懸濁態とも ~ 100 pg/L、底質は ~ 1000 pg/g-dry
- ・Dieldrin、DDTs、Chlordanes が比較的高濃度
- ・Drins及びDDTsは農用地が、Chlordanesは都市域が河川への流出負荷源として寄与
- ・下水処理: 処理水中のPOPs濃度は $35 \sim 270$ pg/L、親水性の高いDieldrin以外の農薬は70%以上の除去率(大半は余剰汚泥の引き抜きによる)
- ・シジミ中への蓄積が平衡になるのは約200時間
- ・シジミへの濃縮特性(濃縮係数等)は、アサリ等の他の食用貝類と同様で、シジミのデータを用いることで、貝類の食用によるリスク評価に用いることができる。
- ・シジミは淡水域および汽水域の生物モニタリング指標として広く用いることができる。

臭素系難燃剤 (HBCD) の汚染実態 市原 (H24)

- ・繊維製品などに使用され、環境残留性・生物濃縮性である。
- ・HBCD分析法の確立
- ・淀川下流域における濃度レベル: 調査地点の平均値 $0.2 \sim 14.9$ ng/L
- ・濃度は、淡水域と比べ汽水域の方が低い傾向
- ・異性体比は、 $\beta < \alpha < \gamma$ の順で、工業用と同様の傾向
- ・下水処理場において90%以上が除去され、放流水の濃度は河川水と同程度

有機フッ素化合物 (PFCS)

背景

- ・PFCS: 遺伝子損傷性や神経毒性が懸念されている。
- ・PFCS: 水にも油にも溶ける。処理が困難である。
- ・PFOS、PFOA: 化学的安定性、熱安定性、界面活性性等を有し種々の用途に大量に使用されている。また難分解性、生物蓄積性であり、世界規模で汚染が確認
- ・PFOS及び類縁物はPOPs法に追加(2009)
- ・化審法で、PFOSは第一種特定化学物質、PFOAは第二種監視化学物質
- ・浄水ではPFOS、PFOAは要検討項目

有機フッ素化合物(PFCs)の環境実態 竹峰(H24、H25)

- ・調査とシミュレーションにより実施
- ・淀川流域および大阪湾の濃度分布の把握および河川からの流出量について推定
- ・高濃度地点の詳細調査
- ・海域でのPFCsの挙動調査
- ・廃水処理工程でのPFCsと前駆体の調査
- ・大阪湾表層水中のPFHxA濃度は神崎水系河口から距離減衰している。その分布傾向は大阪湾の流動構造の季節的な変化が影響している可能性が大きい。
- ・大阪湾内の濃度や拡散挙動をある程度再現できるシミュレーションモデルを構築
- ・大阪湾に流入するPFHxAは、90%が海水を通じて湾外に流出するとの試算結果

水・大気・土壌中の有機フッ素化合物の挙動 田中など(H24)

- ・琵琶湖および流入河川調査、淀川・安威川の水質調査
- ・安威川の底質および植物調査
- ・降雨調査および乾性降下物調査
- ・PFHxA、PFOA、PFNA、PFOSの発生源の推定

有機フッ素化合物生成ポテンシャルと浄水工程での除去効果 田中(H27)

- ・PFCs生成ポテンシャル(PFC-FPs)
- ・酸化分解法により前駆体を分析可能なPFCsに変換して、前駆体も含めたPFCsを測定
- ・酸化分解処理 $K_2S_2O_8(60mM)$ 、アルカリ条件(NaOH NaOH 150mM)オートクレーブ(95°C、24時間)
- ・浄水場では粒状活性炭により1.6年間(43,061ベッドボリューム)はPFCsを除去可能
- ・2015年11月での発生源と負荷量の推定
N処理場、宇治川上流、木津川上流、桂川上流、K処理場でのPFHxA、PFOA、PFOS、PFC-FPsの負荷量を推定

フッ素テルマアルコール類分解産物のPFCAs汚染への寄与 高部(H25)

- ・PFCAsの使用は減っているがFTOHsは同様に使用される
- ・廃水処理場でのFTOHsからのPFCAsの生成を実験室で検討
- ・好気、無酸素および嫌気条件下で8:2FTOHの分解を確認
- ・好気条件下でのみ8:2FTOHの分解に伴い、PFHpA、PFOA、およびPFNAの増加が見られ、24時間の生物反応により、投入した8:2FTOHのモル数に比して、10.8%のPFCAsが生成

全有機フッ素化合物(未知の有機フッ素化合物を含む) 鈴木(H28)

- ・PFOS、PFOAの使用等の規制のために、使用されるPFCsが変化・多様化
- ・未知の有機フッ素化合物汚染が懸念
- ・全有機フッ素化合物(TOF)の分析法の確立
活性炭吸着・無機フッ素除去・燃焼イオンクロマトグラフィー
- ・水試料で定量下限値 92 ng/Lの測定が可能な分析法の確立
- ・琵琶湖・淀川流域調査で、PFCsの汚染が多様化している現況を確認
- ・水環境中でPFCsの約10倍のその他の有機フッ素有機物の存在を確認

6. 病原微生物

病原微生物の挙動 中田(H21、22)

- ・琵琶湖・淀川水系での水の反復利用
- ・大腸菌、大腸菌群、糞便性大腸菌、大腸菌ファージウイルスを対象
- ・大腸菌(最大で数十CFU/mL)、大腸菌群および糞便性大腸菌、大腸菌ファージウイルス(最大で数PFU/mL)を検出
- ・大腸菌群はすべての地点で検出され、糞便性大腸菌は1地点を除きすべての地点で検出
- ・淀川本流、支川の水中で、易除去PPCPsと糞便性大腸菌数の間に弱いながら正の相関関係が確認され、処理レベルの低い排水の混入が唆された。
- ・微生物の負荷は支川からのものが相対的に大きい値となった。

病原微生物の河川中での減衰 花本(H25、26)

- ・河川中での挙動機構の分かっている化学物質との比較で検討
- ・病原微生物指標(大腸菌、大腸菌ファージ)の太陽光による不活化の把握
河川における減衰の実態(流下時間を考慮し、日中と夜間に測定)
ラボ実験の結果を実際の環境に適用する技術の開発
河川における減衰メカニズムの解明
古川では、太陽光による不活化と死滅でおおむね説明がついた。

汚染源の推定 広谷(H23)

- ・糞便由来か?
- ・大腸菌ファージ F特異性 FRNAファージ: I型、IV型;主に動物由来
II型、III型;主にヒト由来
- ・大腸菌数と腸球菌に正の相関
- ・FRNAファージは琵琶湖調査全地点(近江舞子、松の浦、真野浜、野洲川流入地点、服部大橋)で検出
- ・夏季は動物、冬季はヒト由来の糞便汚染が主体と推定
- ・FRNAファージの濃縮率は不安定、血清型が濃縮前後で変わる。

マイクロ流路システムを用いたフロー式測定システムの開発

山口(H24、25、26)

- ・リアルタイム・オンサイト・モニタリング
- ・マイクロ流路デバイス 50mm×25mm 流路深さ15μm
蛍光抗体による病原細菌の特異的染色
DAPI染色:全菌数 CFDA染色:生細菌
遺伝子解析(PCR、T-RFLP)
- ・マイクロ流路デバイス上で蛍光染色(On-chip染色)した細菌の検出を確認
- ・蛍光活性染色剤の濃度およびマイクロ流路デバイスの最適化により、水環境中の細菌数測定および全菌数の測定をオンサイトで行うことができ、結果を1時間以内で得られた。

ヒト寄生性原虫による汚染実態 大西(H25、26)

- ・淀川水系(背割堤、枚方、佐多西)27検体
- ・遠心沈澱と免疫磁気ビーズ法での濃縮とPCR、RT-PCRによる検出
- ・赤痢アメーバ原虫のPCRによる検出
河川水4Lでは原虫は検出されなかった。20Lでは25検体で定性的に検出
- ・クリプトスポリジウム原虫のRT-PCRによる検出
20Lでも検出されなかった。
- ・ジアルジア原虫のRT-PCRによる検出
4Lでは検出されず。20Lでは背割堤の試水から1.16個のシストが検出された。
- ・20Lの場合、RT-PCRの際の阻害物質や陽性・陰性の判断に難などの課題

感染性病原微生物の実態把握と遊泳等による感染リスクの推定 浅田(H26)

- ・桂川、宇治川、木津川で感染性カンピロバクター・ジェジュニ、アデノウイルスを確認
- ・淀川においてもアデノウイルスを高濃度で確認
- ・淀川での水浴を想定したアデノウイルス感染確率の推定では、濃度の高い場合には1回の水浴で100%感染すると推定
- ・1000人に1人のレベルにまで感染確率を低くするためには最大で6log₁₀のウイルス制御が必要 → 下水処理場でのウイルス制御、モニタリングが重要

病原ウイルスの存在把握と健康影響評価 浅田 (H28)

- ・桂川、宇治川、木津川
- ・アデノウイルス、ロタウイルス、ノロウイルス
- ・生涯調整生存年数を用いた病原微生物リスクの推定
淀川での水浴、水道飲用
- ・各河川で、アデノウイルス、ロタウイルス、ノロウイルスの存在を確認
- ・アデノウイルスが他のウイルスに比較して高濃度かつ高頻度に検出
- ・水環境中でのアデノウイルスの安定性を確認した。
- ・水浴・水道飲用を想定し、要求処理能を推定した結果、アデノウイルスで高いことが判明し、制御の重要性が示唆された。

各種排水処理水が糞便汚染に与える負荷影響 奥村 (H28)

- ・生活排水処理施設の影響を受けない地点、浄化槽処理水、浄化槽整備地域の下流、下水放流水の1回/月調査 (H28/4~H29/2)
- ・大腸菌群、糞便性大腸菌、糞便性連鎖球菌、腸球菌を対象
- ・生活排水処理施設の影響のない地点では、夏季に高い傾向、浄化槽整備地域の下流でも同様、大規模流域河川の下流ではこの傾向は見られず。
- ・浄化槽処理水と下水処理水では季節的な変動は示されなかった。

7. 水生生物保全項目と内分布かく乱化学物質 (環境ホルモン)

亜塩: 魚類の産卵や孵化に悪影響を及ぼすとして問題視されている。
内分泌かく乱化学物質: 個体の成長や生殖に關する内在性ホルモン作用を阻害し、生命活動に深刻な異常を引き起こすとして問題視されている

水生生物保全項目の水質・底質の評価 新矢 (H21、H22)

- ・水生生物の保全に係る環境基準の設定 (H15)、この時の項目は「全亜鉛」
- ・亜鉛の分布と発生源、形態分析、負荷量の算定、汽水域における亜鉛の挙動
- ・大阪市内公共用水域水質常時監視地点での調査 河川30地点、海域8地点
- ・底層における亜鉛等の動体解析 (好気性および嫌気性条件)
- ・寝屋川水系では、下水処理場の放流により溶存亜鉛の濃度上昇
- ・全亜鉛の50~90%は溶存態で、その50~80%は安定錯態であった。
- ・亜鉛負荷量は、大川:寝屋川水系では、総量で2:3、溶存態で1:2
- ・溶存態亜鉛は汽水域で溶存鉄と共沈し底質に移行
- ・コイ、フナの産卵から孵化期の亜鉛濃度は低く、直接作用すると考えられるフリーイオン濃度も低い。
- ・河口域の底泥に蓄積される亜鉛の再溶出はほとんど認められなく、アンモニア性窒素の溶出フラックスが格段に大きい。
- ・淀川下流では、流入する亜鉛負荷よりも、底泥によるDO消費とそれに伴うアンモニア性窒素の溶出の方が、水生生物の生育に及ぼす影響が大きいと考えられる。

レチノイド酸受容体アンタゴニスト汚染 井上 (H22、23)

- ・ステロイドホルモン受容体以外の核内受容体を介した内分泌かく乱の可能性
- ・レチノイド酸受容体 (RAR) シグナル伝達系: 脊椎動物の視覚、形態形成、発生、細胞分化、組織の恒常性維持に必須→RNAアンタゴニストはRAR伝達系を阻害
- ・エストロゲン: ステロイドホルモン受容体、
- ・アゴニスト: ホルモン作用増強、アンタゴニスト: ホルモン作用の阻害
- ・RARアンタゴニスト汚染は淀川中流域の特定の部分において季節によらず発生
- ・RARアンタゴニスト汚染の一部は下水に由来しているが、不明な汚染源も存在
- ・下水中のRARアンタゴニストの大部分は活性汚泥処理により除去
- ・下水中には複数のRARアンタゴニストが含まれている。
- ・河川水中や下水中には、ヒトRARだけでなく、メダカRARにも活性を示す物質の存在が示唆→RARアンタゴニストによって水生生物への影響の可能性
- ・下水中の主要なRARアンタゴニストと天の川でのそれは異なる物質の可能性
- ・下水中の主要なRARアンタゴニストの候補物質を明らかにした→原因物質の推定と汚染物質の特定が必要

ホンモロコの *in vitro* 精子分化系による化学物質の影響解析 高田 (H26、27、28)

- ・ノニルフェノール (NP) がホンモロコの精子形成に与える影響の解明
- ・琵琶湖・淀川水系の安全性基準の検討
- ・化学物質がホンモロコの精子分化に与える影響を直接定量的に解析することが可能となった。
- ・NPIは濃度依存的に精子形成に影響する (1nM~1μM)。
- ・1nMの低濃度においてもホンモロコの精子数を減少させた。
- ・琵琶湖のNP濃度 (北湖 0.3 nM、南湖 0.5 nM) に生物濃縮係数15~22を加味すると、ホンモロコ体内のNP濃度は、北湖で6.6 nM、南湖で11 nMと予想され、環境中に存在するNPIは野生のホンモロコの精子数を減少させる可能性が示唆される。

環境ホルモンの脳神経細胞に対する評価方法 下家 (H28)

- ・ビスフェノールA (BPA) を対象
- ・プラスチック製品やペットボトルの原料として利用
- ・高い脂溶性であり血液脳関門を通過する。生体内で難分解性である。
- ・BPAによる神経細胞の形態変化作用が示唆
- ・BPAの漸次分化的な作用が示唆
- ・瀬田川と淀川 (十三地点) でのBPA濃度 (H28/4~H29/3)
0.001~0.02μg/L 6月から10月にかけ上昇、その後低下
- ・BPAによる、発達段階の神経細胞の極性化が生じ、胎児ラットへの影響が懸念

8. 琵琶湖の底質環境

背景

- ・酸化的状態と還元状態特性や環境影響が大きく異なる。
- ・例えば、種々の物質の溶出フラックスなど

X線吸収分光法による新環境プローブの開発 楠本 (竹本) (H25、26)

- ・X線吸収分光法による底質中の硫黄 (S) の *in situ* 分析
- ・Sは -2~+6 の幅広い価数を有する
- ・底質中の細菌と関連 (硫黄酸化細菌、硫黄還元細菌)
- ・環境状態を保ったまま底質中の化学状態 (酸化還元状態) を調べる
SのK吸収端XANES (ゼンズ) 測定を底質分析に応用
- ・底質専用測定セルの開発
- ・PETの薄膜とPTFE製のセルとラックからなる含水底質専用セルを開発
- ・好気状態と嫌気状態のスペクトルの特徴を得た。
- ・尾上港の底質は、嫌気性で還元が進んだ状態にある。
- ・尾上港の底質は、深いほど異化的および同化的硫黄還元が活発と予測
- ・尾上港の底質中のFeは、還元反応で生成されたHS₂によりFeS₂の状態が存在

9. ノンポイント汚濁

降下する大気汚染物質の琵琶湖水質への影響 永淵 (H21、22)

- ・大気降下物: 降下塵 (乾性沈着)、降水 (湿性沈着) による琵琶湖への影響
- ・過去・現在のデータ
- ・634Sおよび618Oの同位体比で起源推定
- ・硝酸イオンの濃度の2000年以降の増加やTN・TPの負荷量の変動係数、水銀濃度の山頂等での変動→ローカルな大気汚染ではないことを示唆
- ・降雨による主要イオンの起源は都市域や海塩
- ・摺墨と朽木とも中国北部の石炭燃焼由来の硫酸イオンがもたらされている。
- ・摺墨は地域由来 (国道365号線、北陸自動車道) の硫酸イオンの影響も受け、乾性降下物として考えられる。

都市系面源由来の微量有機化合物の生態リスク評価 市木 (H24)

- ・自動車交通由来 (PAHs) (名神高速道路、路面清掃車回収粉塵の一部を対象)
- ・セズジュリカを用いたバイオアッセイ (羽化率、産卵率)
- ・ユスリカの羽化、産卵に影響を与えるレベル (羽化よりも産卵への影響大)
- ・1.11~7.13倍の希釈で羽化毒性が発言しなくなる程度リスク
- ・PAHsのユスリカの羽化の最大無作用濃度は、道路塵埃の含有率でそれに比べ2~4オーダー高い値であった。
- ・道路塵埃とPAHsの生態リスクを毒性単位 (TU) で比較すると、道路塵埃の方がかなり高い値となりPAHsの相対的な毒性だけでは説明できない。

10. 新下・廃水処理

- 下水のオゾン/過酸化水素処理 水野 (H27, 28)
- ・高効率固液分離部—オゾン/過酸化水素処理部—オプション部を想定
- ・オゾン/過酸化水素処理で、TOC 3.2 mg/Lまでの低減は可能であった。
- ・DOC除去区間では、オゾン消費量/ΔDOCは、9.8 mgO₃/mgCであった。
- ・比較的少ないオゾン量で大腸菌の不活化は可能であった。
- ・微量化学物質の除去率は、オゾンとの反応速度定数の大小と一致した。
- ・溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度、DOC濃度、アンモニア性窒素濃度の変化を表示するシミュレーションモデルを提示した。

廃水中の1,4ジオキサンの除去 今中 (H28)

- ・1,4ジオキサン:有機溶剤等として使用、毒性・発がん性、水と混和性が難分解性
- ・触媒分解法の開発
 - 触媒:Pt 高い酸化活性
 - 助触媒:CZSn 高い酸素貯蔵・放出能
 - 担体:SBA 高い比表面積
- ・Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/SBA-16を開発
- ・常圧、80°C、4時間の反応により、1,4ジオキサンを69%除去

11. まとめ

- ・地球温暖化による水質への影響では、実地調査およびシミュレーションモデルにより、降雨強度の上昇に伴う森林からの硝酸性窒素の濃度および負荷量の増加とそのメカニズムが明らかにされている。
- ・難分解性有機物については、測定法が提示され、COD分解の低下の律速因子が、検討され、また3次元蛍光分析法、高分解能質量分析法、核磁気共鳴分光法、細分画法などによる有機物組成分析がなされ、フルボサン様物質である、リグニン様物質を中心に構成されている、(置換)脂肪酸成分の構造が多様である、酸性条件下で樹脂吸着・アルカリ溶出成分が多いなどの結果が示されている。そして生態毒性の検討もなされている。大阪湾での難分解性有機窒素成分の確認から、その淀川水系での挙動も明らかにされている。
- ・医薬品および日用化学品(PPCPs)については、存在と挙動が調査に基づき明らかにされ、原単位法による負荷量の算定もなされ、また生物分解・光分解・底質やSSへの吸着などの観点からの環境中での分解・消失が検討されている。また水中の医薬品類の生理活性が、G蛋白質連結型受容体を活用して検討され、水中の医薬品類が活性を示すことも明らかにされている。3D固相濃縮を用いた分析法の開発、坑インフルエンザ医薬成分や医薬品成分の包括的な実態調査、抱合体の存在調査、ヨード系X線造影剤の挙動調査もなされている。

- ・難分解性有機汚染物質(POPs)については、POPs条約に含まれる農薬等の存在濃度や挙動について検討され、またジシメへの濃縮が明らかにされている。臭素系難燃剤の実態も調査されている。有機フッ素化合物については、存在濃度の調査、大気や土壌中も含めた調査と発生源の推定がなされている。また、有機フッ素生成ポテンシャルや全有機フッ素化合物の測定法の提示と存在濃度の調査、フッ素テルマールアルコール類分解による有機フッ素化合物の生成などが明らかにされている。
- ・病原微生物については、大腸菌、大腸菌ファージなどを対象とした存在実態の調査による現状把握がなされ、太陽光による不活化の状況が明らかにされている。また大腸菌ファージの汚染源推定もFRNAファージを用いて検討されている。マイクロ流路システムを用いたフロー式システムの開発、ヒト寄生性原虫による汚染実態のPCRやRT-PCRを用いた検討もなされている。アデノウイルス、ロタウイルス、ノロウイルスの実態調査もなされ、また遊泳や飲用による健康影響評価もなされ、感染リスクなど低減するためのウイルス制御レベルも提示されている。糞便性大腸菌、糞便性連鎖球菌、腸球菌を対象とした汚染源を含めた河川調査がなされ、それらの季節変化特性が提示されている。

- ・水生生物保全項目と内分泌かく乱化学物質(環境ホルモン)については、亜塩について、大阪市内公共用水域水質常時監視地点での調査等に基づき、全亜鉛はほとんどが溶存態であり、汽水域では溶存鉄と共沈し底質に移行し、再溶出はほとんど認められないなどの結果が示されている。環境ホルモンについては、レチノイド受容体アンタゴニスト汚染の調査がなされ実態の把握がなされている。また、ホンモロコの精子分化系へのNPの影響が検討され、琵琶湖での濃度レベルで、ホンモロコの精子数を減少させる可能性が示唆されている。脳神経細胞へのBPAの影響も検討され、発達段階の神経細胞の極性化が生じ、胎児ラットへの影響の懸念も示されている。
- ・琵琶湖の底質環境を検討する新たなプローブとして、X線吸収分光法による硫黄の価数を測る方法も提示されている。
- ・ノンポイント汚濁として、大気降下物や自動車交通由来の負荷量や起源推定、PAHs生態毒性の可能性が示唆されている。
- ・難分解性有機物の除去も含めた有機物の除去のために、新下・廃水処理技術も開発され、TOC除去のためのオゾン/過酸化水素処理技術や、1,4ジオキサン除去のための触媒分解法が検討されている。

以上により、地球温暖化による硝酸性窒素負荷の上昇が示され、難分解性有機物の測定法や挙動が明らかにされている。また、医薬品類、難分解性有機汚染物質、病原微生物、内分泌かく乱物質等の測定法が提示され、琵琶湖・淀川水系での存在濃度等の実態が明らかにされ、またそれらの影響やそこでの挙動メカニズムなどの研究成果が出ている。今後のこれらに関する環境施策の推進に資する情報や知見が示されている。

そして、大気降下物や交通によるノンポイント汚濁負荷や底質環境把握の新しいプローブも提示され、難分解性有機物の除去に効果的なオゾン/過酸化水素処理や触媒分解法の新しい水処理法も開発されつつある。

なお、本講演内容は、研究成果報告書に基づき簡略的にまとめたものであり、参考や引用にあつた場合は、琵琶湖・淀川水質保全機構のホームページに掲載されている研究成果報告書をお読みいただきたく存じます。

ご静聴ありがとうございました。