

(続紙 1)

京都大学	博士（工学）	氏名	VIMAL KUMAR
論文題目	SOURCE, DISTRIBUTION AND FATE OF THE KEY NATURAL FREE AND CONJUGATED ESTROGENS IN THE AQUATIC ENVIRONMENT WITH RISK ASSESSMENT AND MITIGATION STRATEGIES （水環境に見出される抱合体を含むエストロゲンの起源、分布、挙動に基づくリスク評価と対策）		
（論文内容の要旨） 本論文は、エストロゲンの下水処理と放流先河川での存在実態や挙動、水生生物への環境影響の低減対策を論じたものであり、9章からなっている。 第1章は序論であり、研究背景、本研究の目的と論文の構成を述べている。 第2章では、水環境での汚染実態と下水処理場での挙動、除去技術について文献レビューを行うとともに、エストロゲン汚染による生態影響についての基礎情報を要約している。 第3章では、下水と河川水に含まれるエストロゲンの遊離体と抱合体の分析方法を固相抽出と LC-MS/MS を用いて開発している。この結果、遊離体および遊離体については、0.2～0.8ng/L の検出下限値、純水で 90～103％、下水で 80～127％、河川水での 63～103％の回収率を持つ分析方法を開発している。 第4章では、淀川水系のエストロゲン遊離体と抱合体の存在実態と挙動を調査している。2005～2008 年に実施した 5 回の調査結果から、下水処理場放流水では、エストロン（E1）はほぼ全てで検出され、＜0.3～ 180 ng/L の範囲であったが、17β エストラジオール（E2）は下水処理場によって検出される場合とされない場合があり、エチニルエストラジオール（EE2）はすべて不検出であった。放流水中には硫酸抱合体が 0.5～1.7 ng/L 含まれていたが、グルクロン酸抱合体は含まれていなかった。冬期はその他の時期に比べて、放流水のエストロゲンが 3 倍程度になることが明らかになった。E2 は下水処理場直下流を除いてほとんど E1 の形態で河川で検出されたが、抱合体や EE2 は検出されなかった。桂川での E2 等量は、冬期は 1 ng-E2/L（最大で 10.1 ng-E2/L）に達する場合があり、淀川枚方地点でも 0.63 ng-E2/L に達する場合があったが、その他の時期は桂川、淀川とも低濃度であった。上流河川、下水処理場や支川から放流されるエストロゲンの負荷量と淀川での通過負荷量を比べると、冬期は河川流下過程ではほとんど減少していないが、夏期には後者の方が少なく、河川流下過程での減少が起こることが明らかとなった。 第5章では、魚類の雌性化が問題となっている英国テムズ川水系でエストロゲン遊離体と抱合体の存在実態と挙動を調査している。2008 年冬期と夏期の 2 回の現地調査から、下水処理場流入水のみならず、放流水、放流先河川からも E1, E2 に加えて、EE2, グルクロン酸および硫酸抱合体エストロゲンが検出される場合があった。調査時に降雨があり、調査対象は全て合流式下水道であったため、雨天時下水放流により、放流水や河川水に E2 やグルクロン酸抱合体が見出されたものと考えられた。			

氏 名	VIMAL KUMAR
-----	-------------

第6章では、下水、活性汚泥、河川水を用いて、エストロゲン遊離体および抱合体の分解速度を好気条件下での回分試験で明らかにしている。この結果、グルクロン酸抱合体は、速やかに脱抱合化し、E2抱合体ではE2からE1に変化し、さらに分解していくが、硫酸抱合体では、脱抱合速度は極めて遅く、下水での分解速度は、グルクロン酸抱合体>E2>E1>硫酸抱合体であることを明らかにした。また下水での脱抱合速度は、河川水よりも大きくグルクロン酸抱合体では、下水>河川水、硫酸抱合体では、活性汚泥>下水>河川水であることを明らかにしている。

第7章は日本および英国の下水処理場での現地調査によってエストロゲン遊離体および抱合体の挙動を議論している。日本においても下水にグルクロン酸抱合体が見られる場合があるが、その存在濃度は遊離体や硫酸抱合体に比べ小さいことを明らかにしている。また、硫酸抱合体の下水処理での除去率は、遊離体よりも大きく、E1とE2等量はSRTと相関がありSRT=22日で92～97%の除去率となることを明らかにしている。このため、標準活性汚泥法に比べ、SRTの長いA20やAOAOなどの生物学的栄養塩除去型活性汚泥法で、エストロゲンの除去性能が向上し、さらにオゾン、粉末活性炭によりエストロゲン遊離体および抱合体は大幅に除去されることを明らかにしている。

第8章は、桂川、淀川を対象にエストロゲンの流下モデルを作成し、下水処理場での除去率、三次処理の導入、河川での分解性など5つの異なるシナリオを設定し、予測される環境濃度と魚類への無影響濃度とを比較し、対策の必要レベルを議論している。現状のままであると桂川で、オスの魚類にビテロゲニン誘導や間性化が起こるレベルが懸念されるが、このような影響は、生物処理の高度化とオゾン処理の導入で軽減すると提言している。

第9章は、まとめと結論である。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、人の排せつ物に含まれるエストロゲンの下水処理と放流先河川での存在実態や挙動、下水処理での生物処理の改善と3次処理の導入効果による、水生生物への環境影響の低減対策を論じた一連の研究であり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 固相抽出法と LC/MS/MS を組み合わせ、下水や河川水に含まれるエストロゲン遊離体と抱合体の分析手法を開発した。
2. 開発された分析方法を用いて淀川水系の下水処理場放流水と河川水でのエストロゲン遊離体と抱合体の存在濃度を明らかにするとともに、季節変動を含めた排出源の由来と河川での変化を明らかにした。
3. イギリスのテムズ川流域でエストロゲンおよびエストロゲン抱合体化物の存在実態調査を行い、日英間の社会的差異からその存在実態について考察を行った。
4. 下水、下水処理水、河川水を用いたエストロゲンおよびエストロゲン抱合体化物の生分解試験を実施し、水媒体の差異による同物質の分解挙動や速度を明らかにした。
5. 京都市、大阪市、滋賀県内、イギリス南部都市の下水処理場で調査を行い、エストロゲンおよびエストロゲン抱合体化物の存在実態と挙動、処理レベルを明らかにした。
6. 淀川流域をモデルに、河川水中のエストロゲンおよびエストロゲン抱合体化物の濃度を低減するための対策を、いくつかの下水処理場の改良案を設定し、エストロゲンに起因するリスクの評価と対策をシミュレートし、下水処理場の高度化が流域における対策として有効であることを明らかにした。

以上要するに、本論文はエストロゲンの遊離体および抱合体の分析方法を開発し、それを用いて河川の汚染実態と下水処理機能を解明し、実験によって下水および河川での挙動を確認し、その環境影響を評価したものであって、その成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。