

ノート

三重県北部河川中アルキルフェノール類と ビスフェノールAについて(第3報)

佐来栄治, 早川修二, 山川雅弘

A Study of Alkyl phenols and Bisphenol A in Northern Rivers in Mie Prefecture(3rd)

Eiji SARAI, Shuji HAYAKAWA and Masahiro YAMAKAWA

平成10年度から、三重県北部の河川についてノニルフェノールなどのアルキルフェノール類とビスフェノールAの11物質について調査を行ってきた。その結果、4-tert-ブチルフェノール, 4-tert-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の4物質がおもに水, 底質中から検出された。また、産業廃棄物処分場跡地の排水からビスフェノールAと4-tert-ブチルフェノールが高濃度で検出された。平成13年度は、ビスフェノールAと4-tert-ブチルフェノールの高い排水が流入する三滝川について調査を行ったところ、流下中に希釈だけでなく分解にもより濃度が減少し下流にほとんど影響をあたえなかった。また、三滝川での挙動と分解試験結果がほぼ一致した。

キーワード：ノニルフェノール, ビスフェノールA, 4-tert-ブチルフェノール
4-tert-オクチルフェノール, GC/MS, 分解試験

はじめに

人や野生動物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある外因性内分泌攪乱物質(環境ホルモン)の環境濃度の把握は、環境省、国土交通省による全国調査、県による調査により行われている。筆者らは、そのような調査で対象になっていない県内河川について、平成10年度から環境ホルモン物質の環境調査を行ってきた¹⁻⁴⁾。特に平成11年度には、フェノール系(ノニルフェノール(NP), ビスフェノールA(BPA)他)11物質、農薬(シマジン他)12物質およびフタル酸エステル(フタル酸ジエチルヘキシル他)4物質の計27物質について、三重県下の40河川水(43地点)を対象に調査を行い、その結果、主としてBPAやNPが検出された。平成12年度は、BPAやNPの検出頻度、濃度の高い7河川について水質、底質濃度の調査を行ってきた。平成13年度には、北部の4河川とBPA, 4-tert-ブチルフェノール(4-t-Butyl)濃度の高い産業廃棄物処分場跡地の

排水が流入する三滝川の上流、中流、下流など9地点の調査を行った。また、河川環境中でのBPAなどの挙動を検討するため分解試験を行ったので、これまでの調査結果を含め報告する。

実験方法

1. 調査対象河川及び調査時期

北部の4河川については、図1に示した三滝川、大井の川(天白川)、鈴鹿川、金沢川の下流を対象とした。

三滝川については、図2に示した上流、排水、中流、下流などの9地点についてサンプリングを行った。

平成13年度は、水試料について毎月、底質試料について一部の地点で3ヶ月毎にサンプリング、分析を行った。平成14年度は、三滝川6地点と大井の川、鈴鹿川、金沢川3河川について、水試料2ヶ月毎、底質試料について一部の地点で4ヶ月毎にサンプリング、分析を行っている。



図1. 調査対象河川

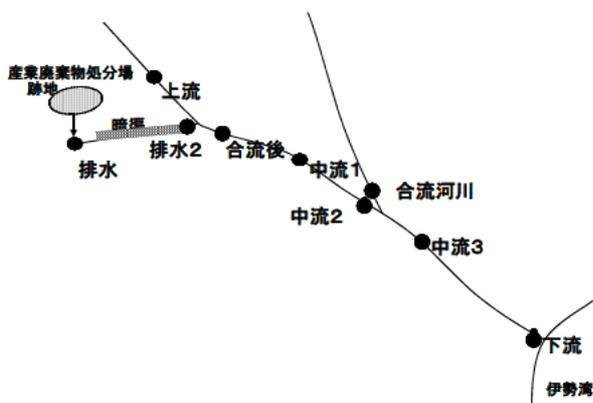


図2. 三滝川の調査地点

2. 調査対象物質

- (1) 4-tert-ブチルフェノール (4-t-Butyl)
 - (2) 2,4-ジクロロフェノール (2,4-Dichl)
 - (3) 4-tert-ペンチルフェノール (4-t-Pentyl)
 - (4) 4-n-ペンチルフェノール (4-n-Pentyl)
 - (5) 4-n-ヘキシルフェノール (4-n-Hexyl)
 - (6) 4-n-ヘプチルフェノール (4-n-Heptyl)
 - (7) 4-tert-オクチルフェノール (4-t-Octyl)
 - (8) 4-n-オクチルフェノール (4-n-Octyl)
 - (9) ノニルフェノール (NP)
 - (10) ペンタクロロフェノール (PCP)
 - (11) ビスフェノール A (BPA)
- の11物質とした。

3. 試薬・器具・装置

試薬

対象物質：関東化学，東京化成の市販試薬

ビスフェノールA-d16：関東化学製

内標準物質：(フルオレン-d10, フェナンスレン-d10)

CIL社製

ジクロロメタン，n-ヘキサン，アセトン，メタノール，エタノール，アセトニトリル，無水硫酸ナトリウム：和光純薬製残留農薬分析用

水酸化カリウム：和光純薬製特級

精製水：蒸留水製造装置の蒸留水を全ガラス製蒸留器で2回蒸留したもの

試料採水ビン，コニカルビーカー等ガラス器具：使用前にアセトン，n-ヘキサン洗浄したものを使用した。

サロゲート溶液：ビスフェノールA-d16 20mgを秤量し，アセトンで20mLとしたものを，さらにアセトンで希釈し50 μ g/mLとした。

内標準溶液：フルオレン-d10，フェナンスレン-d10をそれぞれ10mg秤量しアセトンで20mLとしたものを，さらにn-ヘキサンで希釈し100 μ g/mLとした。

珪藻土：Kieselguhr (Merk社製) Particle size 160 μ m 90% through

1N-水酸化カリウム/エタノール溶液 (1N-KOH/Et-OH)：水酸化カリウム56gを50mLの精製水で溶解後，950mLのエタノールで溶解した。

固相抽出カートリッジ：Sep-Pak Plus PS-2 (Waters社製)を使用前に，n-ヘキサン，ジクロロメタン，各5mL，メタノール10mL および精製水20mLでコンディショニングを行った。

器具及び装置

高速溶媒抽出装置：日本ダイオネクス株式会社製 A S E-200

抽出セル：容積33mLステンレス製のセルの底にセルローズフィルターを詰めたもの。フィルターからノニルフェノールの溶出があったので高速溶媒抽出装置を用いて洗浄を行ったものを使用した。

全自動固相抽出装置：Zymark社製 オートトレース™ S P M 試料水をカートリッジに16mL/minで通水捕集及び，ジクロロメタン，n-ヘキサンで溶出するのに使用した。

高速冷却遠心器：(株)トミー精工 RS-18N 固相抽出カートリッジの脱水に使用した。

恒温槽：抽出液の濃縮に40°Cで使用した。

4. 試験操作

水質試料：既報³⁾に示したとおり，試料水500mLをコニカルビーカーに分取後，塩酸(1+11)を加えpH3.2(\pm 0.2)に調整し，サロゲート溶液を20 μ L添加後，全自動固相抽出装置(Zymark社製)を用いて16mL/minの速度で固相抽出カートリッジに通水捕集を行った。通水後10mLの精製水でカートリッジを洗浄後，遠心分離(3,000rpm, 10min)で脱水を行った。カートリッジからの溶出は，4mLの

ジクロロメタン次いで4mLのn-ヘキサンで行った。溶出液は小ロートに少量の石英ウールを詰め、無水硫酸ナトリウムを入れたものとおして脱水した。次いで、加熱(約40℃)しながら窒素ガスを吹き付けて0.2mL程度に濃縮後、分析法^{5,6)}に従って1N-KOH/Et-OH 0.5mLとジエチル硫酸0.2mLでエチル化を行い、内標準溶液5μLを加えたn-ヘキサン1mLで抽出し、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水後、GC/MS-SIM分析を行った。

表1に、GC/MS分析条件、表2にGC/M-SIMS測定質量数を示した。

底質試料：前報³⁾に示したとおり、湿泥(小石、貝類、動植物片などの異物を除いた後、孔径1mmのふるいでふるりわけたもの)10gと珪藻土10gを乳鉢を用いて均等に混合し抽出セルに詰め、サローゲートを添加後、メタノールを用いての高速溶媒抽出をおこなった。溶出液を精製水で500mLにメスアップを行い水試料の場合と同様に操作を行った(サローゲートは加えずに)。

表1 GC/MS 分析条件

GC/MS : HP6890 + 5973
カラム : DB-5(30m × 0.25mm, 膜厚0.25 μm)
カラム温度 : 50 (1.5min) - 30 /min - 150 - 6 /min - 250 (5min)
キャリアーガス : He ヘッド圧80kpa
注入方法 : スプリットレス(purge on time 1 min)
注入口温度 : 250
インターフェース温度 : 260

表2 GC/MS-SIMS 測定質量数

物質名	定量用	確認用
4-t-Butyl	163	178
2,4-Dichl	162	190
4-t-Pentyl	135	107
4-n-Pentyl	135	192
4-n-Hexyl	135	206
4-n-Heptyl	135	212
4-t-Octyl	163	135
4-n-Octyl	135	234
NP	177	163
PCP	266	264
BPA	269	284
BPA-d16	280	
上記物質はエチル化体を測定		
フルオレン-d10	176	
フェナンスレン-d10	188	

5. 分解実験

図3に示したように水(100mL)のみおよび水(100mL)と底質(20g, wet)を共存させたものについて、バッチ式で

経過日毎に水中濃度、底質中濃度の測定を行った。

水については、排水(BPA 1100 μg/L, 4-t-Butyl 35 μg/L)を使用し、底質(孔径1mmのふるいでふるったもの)については、砂状の合流後と泥状の下流を使用した。水については、水温10、25における経過変化について検討を行った。また、排水、底質には、NP, t-Octylが低濃度なので、標準を添加して行った。



図3 分解試験の手順

結果と考察

1. 河川調査結果

表3に、平成10年度からの調査でもに検出されたNP, BPA, 4-t-Butyl, 4-t-Octylの水質、底質中の年度別平均値を示した。図4.1~3に、今回の調査で検出頻度、濃度の高かったNP, BPA, 4-t-Octylについて、大井の川と金沢川の経月変化(平成12年5月~平成14年7月)を示した。NPは、平成11年の大井の川、平成12年の金沢川で予測無影響濃度(影響がないと予測される水中濃度)0.608 μg/Lを平均値で超えるか、近い値であったが、平成13年度は金沢川で1回越えただけであった。4-t-Octylは無影響濃度0.992 μg/Lを、越えた地点はなかった。4物質とも、明らかな減少、増加等の傾向は見られず、水中濃度が高い河川で底質濃度も高い傾向にあり、水中(μg/L)と底質中(μg/kg, dry)の濃度を比較すると各物質とも1,000倍近く底質中濃度が高かった。4-t-Octylについては、図4.3に示したとおり大井の川と金沢川で水質濃度があまり差がないのに対して底質中濃度が10倍程度高い。また、図5の、4-t-Octylの水中濃度と底質中濃度の関係からも、大井の川では、河川水中濃度が他の河川とあまり変わらないのに底質中濃度が高いことがわかった。底質中への吸着は、底質の性状により物質の吸着量も増減するが、今回の場合、4-t-Octylと同様の挙動を示すNPでは、金沢川、大井の川の水底質とも同程度なこと、また、4-t-Octylは分解しにくいことから、底質への蓄積の違いによるものではなく、過去に高濃度の水が流れたのではないかと考えられた。BPAと4-t-Butyl

表3 ノニルフェノール, ビスフェノールA, 4-t-ブチルフェノール,
4-t-オクチルフェノールの水質, 底質中の年度別平均値

対象	ノニルフェノール(NP)							対象	ビスフェノールA(BPA)						
	水質				底質				水質				底質		
	平成10	平成11	平成12	平成13	平成10	平成12	平成13		平成10	平成11	平成12	平成13	平成12	平成13	
三滝川	0.078	0.11	0.18	0.040	0.035	0.43	0.20	三滝川	0.18	0.19	0.080	0.084	0.050	0.023	
矢合川	0.28	0.11	0.069	0.089	—	—	0.14	矢合川	0.56	1.1	0.45	0.70	—	0.053	
大井の川	0.44	1.1	0.40	0.34	1.1	3.1	3.4	大井の川	0.38	0.29	0.27	0.30	0.17	0.22	
天白川	0.20	—	0.49	—	0.40	1.5	—	天白川	0.12	—	0.55	—	0.092	—	
鈴鹿川	0.075	0.079	—	nd	0.020	—	0.038	鈴鹿川	0.071	0.074	—	0.044	—	0.018	
金沢川	0.35	0.57	0.60	0.39	4.1	2.1	2.0	金沢川	0.15	0.13	0.19	0.14	0.20	0.076	

対象	4-t-オクチルフェノール(t-Octyl)							対象	4-t-ブチルフェノール(t-Butyl)						
	水質				底質				水質				底質		
	平成10	平成11	平成12	平成13	平成10	平成12	平成13		平成10	平成11	平成12	平成13	平成10	平成12	平成13
三滝川	nd	nd	0.011	nd	nd	0.019	0.017	三滝川	0.042	0.039	nd	nd	nd	0.007	0.003
矢合川	nd	nd	nd	0.012	—	—	nd	矢合川	0.16	0.15	0.12	0.14	—	—	0.011
大井の川	0.041	0.064	0.045	0.045	0.12	0.69	1.4	大井の川	0.058	0.32	0.022	0.046	nd	0.011	0.013
天白川	0.047	—	0.021	—	0.039	0.10	—	天白川	nd	—	0.020	—	nd	0.006	—
鈴鹿川	nd	nd	—	nd	nd	—	nd	鈴鹿川	0.015	0.026	—	nd	nd	—	0.003
金沢川	0.055	0.035	0.043	0.026	0.095	0.042	0.043	金沢川	0.021	0.016	nd	nd	nd	0.011	0.005

(単位 水質: $\mu\text{g/L}$ 底質: $\mu\text{g/g.dry}$)

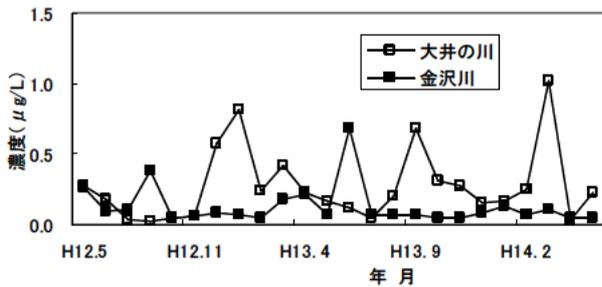


図4. 1 ビスフェノールAの経月変化
(大井の川, 金沢川)

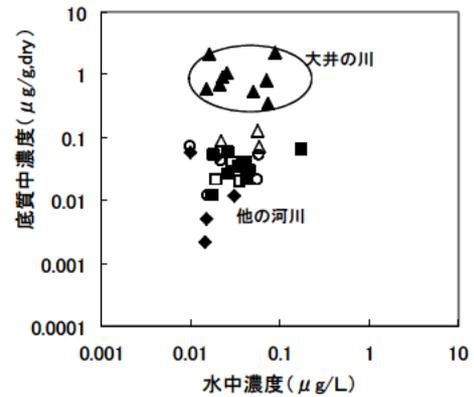


図5 4-t-オクチルフェノールの
水中濃度と底質中濃度の関係

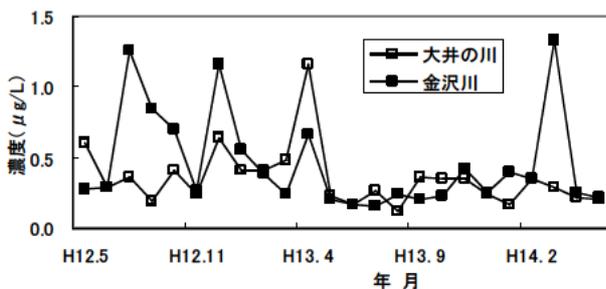


図4. 2 ノニルフェノールの経月変化
(大井の川, 金沢川)

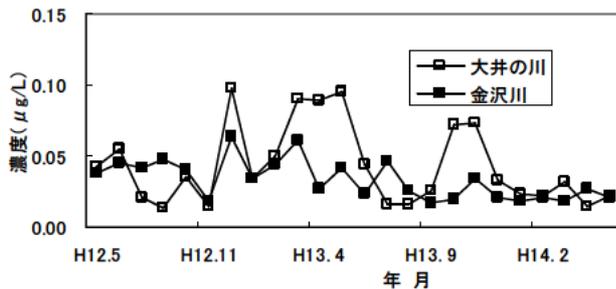


図4. 2 4-t-ブチルフェノールの経月変化
(大井の川, 金沢川)

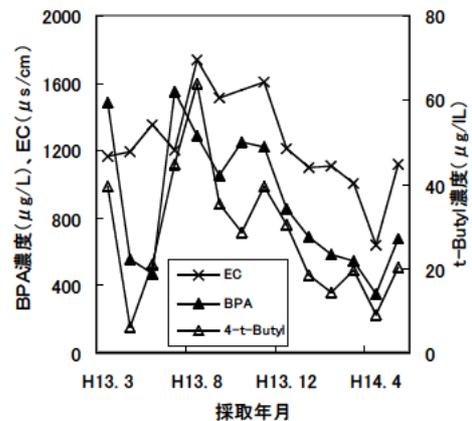


図6 排水のビスフェノールA, 4-t-ブチル
フェノール, 電気電導度の推移

表4. 1 平成13年度三滝川の水質年平均值

	上流	排水	排水 2	合流後	中流 1	中流 2	合流河川	中流 3	下流	定量下限値
4-t-Butyl	nd	28	3.8	0.57	0.53	0.14	nd	0.028	nd	0.01
2,4-Dichl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.02
4-t-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
4-n-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
4-n-Hexyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.03
4-t-Octyl	nd	0.26	0.039	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
4-n-Heptyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
NP	nd	1.01	0.21	0.062	0.080	0.10	nd	nd	0.12	0.05
4-n-Octyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
PCP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01
BPA	0.16	860	87	7.6	4.8	0.72	0.057	0.25	0.074	0.01
EC	205	1194	573	254	263	193	135	164	10200	

(単位 $\mu\text{g/L}$ EC $\mu\text{S/cm}$)

表4. 2 平成13年度三滝川の底質年平均值

	上流	合流後	中流 2	下流	定量下限値
4-t-Butyl	nd	0.0093	0.011	0.0035	0.001
2,4-Dichl	nd	nd	nd	nd	0.002
4-t-Pentyl	nd	nd	nd	nd	0.001
4-n-Pentyl	nd	nd	nd	nd	0.001
4-n-Hexyl	nd	nd	nd	nd	0.003
4-t-Octyl	nd	nd	nd	nd	0.001
4-n-Heptyl	nd	nd	nd	nd	0.001
NP	nd	0.027	0.14	0.086	0.005
4-n-Octyl	nd	nd	nd	nd	0.001
PCP	nd	nd	nd	nd	0.001
BPA	nd	0.10	0.053	0.023	0.001

(単位 $\mu\text{g/g.dry}$)

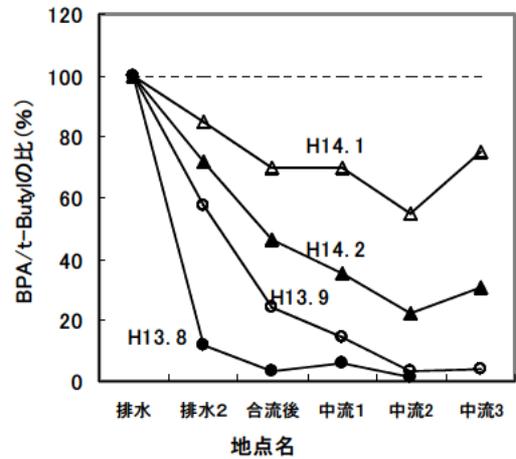


図7 ビスフェノールAと4-tert-ブチルフェノールの比率変化

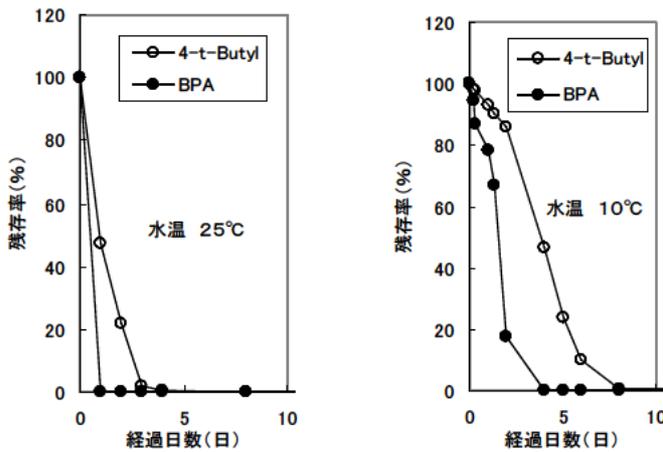


図8 水温の違いによる排水中のビスフェノールAと4-tert-ブチルフェノールの分解曲線

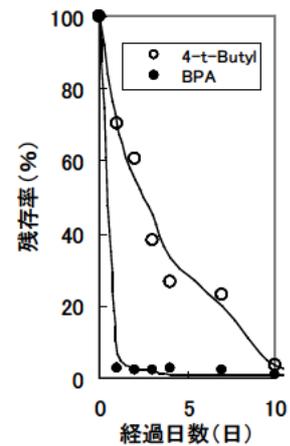


図9 底質を共存させた場合のビスフェノールAと4-tert-ブチルフェノールの分解曲線

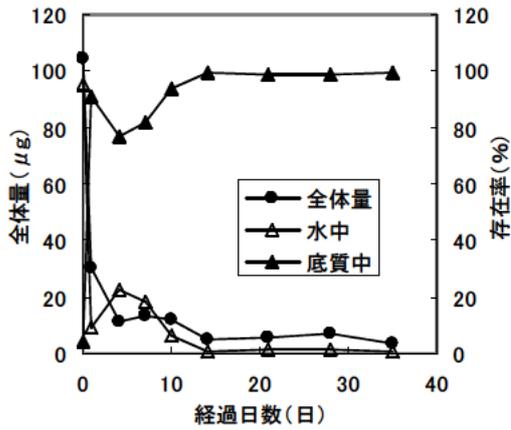


図 10.1 ビスフェノールAの底質（合流後）を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率

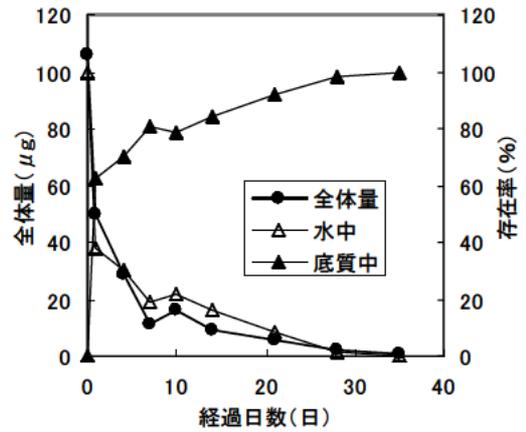


図 10.2 ビスフェノールAの底質（下流）を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率

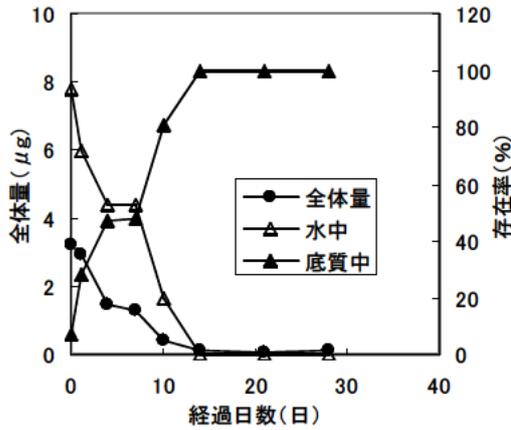


図 10.3 4-ter-ブチルフェノールの底質（合流後）を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率

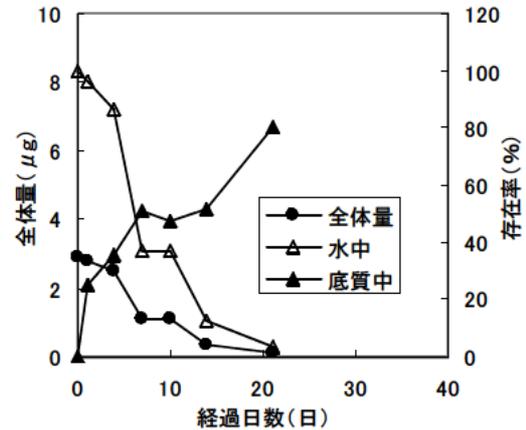


図 10.4 4-ter-ブチルフェノールの底質（下流）を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率

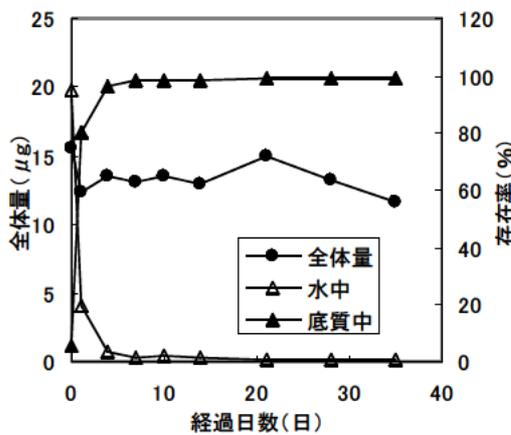


図 10.5 ノニルフェノールの底質（下流）を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率

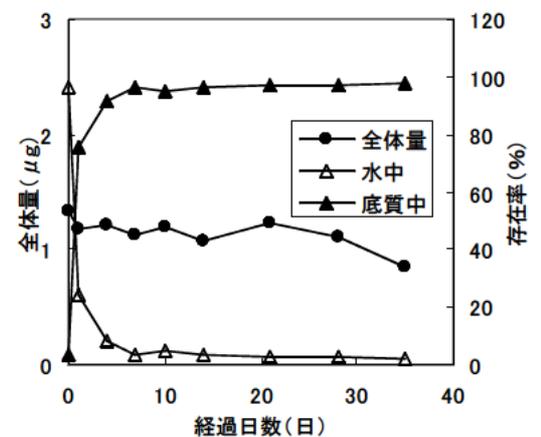


図 10.6 4-tert-オクチルフェノール底質（下流）を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率

については、三滝川の下流より中流域である矢合川で高く、発生源が上流にあると考えられた。

2. 三滝川での調査結果

表4に、調査物質の平成13年度の平均値を示す。図6に、排水のBPA, t-Butyl, 電気電導度(EC)の推移を示す。BPA(検出範囲350~1,500 µg/L), 4-t-Butyl(9.0~64 µg/L)は、排水で濃度が非常に高く、中流においても他の河川より高い濃度で検出され、流下に伴って濃度が減少していった。NPについては、検出濃度も低いがBPA, 4-t-Butylよりも濃度変動が少なかった。底質についても水質と同様、BPA, 4-t-Butylは、下流に行くほど濃度が低下した。NPは、はっきりした傾向はなかった。BPAと4-t-Butylの流下に伴う濃度の減少傾向が違うようなので検討を行ってみた。排水の排出口からの流出濃度は、BPAが4-t-Butylに比べ約30倍高く、図6に示したとおり流出比率は余り変化しない傾向であった。図7に、各地点でのBPA, 4-t-Butylの比をとり、排水を100%として流下に伴う変化を見た。仮に濃度の減少が対象物質を含まない河川水などによる希釈効果だけであれば各地点とも100%であるが、今回の結果からBPAは流下中に濃度比の減少が大きく、分解、吸着の影響を受け濃度が減少しているのではないかと考えられた。またその減少傾向は、夏季で大きく、冬季や降雨後で小さいことがわかった。

3. 分解実験結果

図8~10に対象物質の分解曲線等を示した。

図8の水温の違いによるBPA, 4-t-Butylの分解挙動では、両物質とも水温15より25で分解が速く、4-t-ButylよりBPAの分解が速かった。排水中25では、あまりに分解が速いので、底質を共存させたときのどの様になるか検討を行った。図9に結果を示した。現場の環境に近い底質を共存させた場合の方が分解が遅く、低濃度ではあるがBPAも10日程度残存した。

図10に示した、底質を共存させたときの分解曲線と水、底質中の存在率から、BPAは、合流後より下流の底質を共存させた場合において、分解が遅く水中の存在率の減少も遅かった。4-t-Butylは、両底質との差はなく、BPAより初期の段階では、全体量の減少が緩やかであった。標準を添加したNP, t-Octylについては、両底質において全体量の減少(分解)も遅く、添加後速やかに底質に吸着した。

今回の分解試験結果と三滝川の調査結果が、下記の点で一致した。

1) BPAが4-t-Butylに比べ河川での濃度の減少が速かった。分解試験では、BPAが4-t-Butylに比べ、底質への吸

着もあるが分解が速かった。

2) またその減少傾向は、夏季で大きく、冬季や降雨後で小さいことがわかった。これは、水温の高い夏期では、分解が速く、水温の低い冬季では分解が遅いため、また、降雨後は、移動速度が分解するスピードより速いためと思われる。

3) 分解試験で分解の遅かったNPは、三滝川での濃度変動は小さかった。

今回、分解試験に使用した水が産業処分場跡地の排水であるためか、他の河川水を使用して行った場合よりも、BPA, 4-t-Butylは、速やかに分解した。そのため、今回、三滝川のBPAは、産業処分場跡地の排水の何らかの成分の影響を受けたことにより分解スピードが、他の河川と異なり速い傾向にあると思われた。

まとめ

NP, BPAなどの11物質について三重県北部4河川、4-t-Butyl, BPAの濃度の高い河川についての調査を行った結果下記のような知見が得られた。

1) 対象11物質中4-t-Butyl, 4-t-Octyl, NP, BPAの4物質がおもに水、底質中から検出された。

2) 河川水中濃度(µg/L)と底質中(µg/kg, dry)を比較したところ、各物質とも1,000倍近く底質中濃度が高かった。大井の川の底質で4-t-Octylが高く、過去に高濃度の排水が流れたのではないかと推察された。

3) 産業廃棄物処分場跡地の排水からBPAと4-t-Butylが高濃度で検出された。

ホルモン様作用についてBPAは、横田弘文らのヒメダカのライフサイクル試験で、精卵巣を有する個体が観測された濃度2,000 µg/Lと比較すると、今回の調査結果は、最高1,500 µg/Lであり下回っていた。

4) BPAと4-t-Butylの高い排水が流入する三滝川について調査を行ったところ、流下中に希釈だけでなく分解にもより濃度が減少し下流にほとんど影響をあたえなかった。また、三滝川での挙動と分解試験結果がほぼ一致した。

5) NP, 4-t-Octylは、底質の濃度の高い地点もあり、分解も遅いので今後どの様な挙動を示すか、追跡調査や文献調査等が必要であると考えられる。

文献

1) 佐来栄治, 早川修二, 他: 河川水中のノニルフェノールおよびビスフェノールAの分析, 三重県環境科学センター研究報告, 19,13-21(1999)

2) 佐来栄治, 早川修二, 他: 三重県北部河川のアルキル

- フェノールおよびビスフェノールAについて(第2報),
三重県保健環境研究所年報, 1,37-51(1999)
- 3)早川修二, 他: 県下河川水中の環境ホルモンの状況,
三重県保健環境科研究所年報, 2,94-104(2000)
- 4)早川修二, 佐来栄治, 山川雅弘: 県下河川水中の環境
ホルモンの状況(第2報), 三重県科学技術振興センタ
ー保健環境科研究部年報, 3,94-99(2001)
- 5)佐来栄治, 早川修二, 山川雅弘: 高速溶媒抽出装置を
用いた河川底質中のノニルフェノール, ビスフェノ
ールAなどの分析について, 3,82-93(2001)
- 6)環境庁環境保健部環境保健課: 平成10年度化学物質分
析法開発報告書, 126-147
- 7)環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱物質
調査暫定マニュアル(水質, 底質, 水生生物), 平成10年
10月
- 8)磯部友彦, 高田秀重: 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,
21,4,203-208(1998)
- 9)小島節子, 渡辺正敏: 名古屋市内の水環境中のアルキ
ルフェノールポリエトキシレート(APE)および分解生成
物の分布, 水環境学会誌, 21,5,302-309(1998)
- 10)日本水環境学会「水環境と洗剤研究会委員会」編:
非イオン界面活性剤と水環境, 技法堂出版, 46-50(2000)