

ノート

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

佐来栄治，早川修二，山川雅弘

A Study of the Analysis for Nonylphenol, Bisphenol A etc in River Sediment Using Accelersted Solvent Extractor

Eiji SARAI ,Shuji HAYAKAWA and MasahiroYAMAKAWA

外因性内分泌攪乱物質（環境ホルモン）のノニルフェノール，ビスフェノール A など 11 物質について高速溶媒抽出装置をもちいて河川底質からの抽出条件の検討を行った。対象物質をメタノールで抽出後，固相抽出 - エチル化 - GC/MS-SIM 法による測定条件を確立し，県内 7 河川の調査を行った。その結果，主にノニルフェノール，4-t-オクチルフェノール，ビスフェノール A が検出された。河川水中と底質中濃度との検討を行ったところ河川中濃度と底質中濃度に相関がみられた。

キーワード：高速溶媒抽出，ノニルフェノール，ビスフェノール A ，
GC / MS ，底質

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環境ホルモン物質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，ビスフェノール A 他）9 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）の計 25 物質について，三重県下の 40 河川水（43 地点）を対象に調査を行った。その結果，主としてビスフェノール A やノニルフェノールが検出された。2000 年度（一部 2001 年度を含む）は，前年度調査で，ビスフェノール A やノニルフェノールの検出頻度，濃度の高い河川の底質濃度を把握するための前処理法として，底質から対象物質を効率よく，迅速に測定するために高速溶媒抽出装置の温度，溶媒などの抽出条件の検討を行った。また，その条件を基に，県内 7 河川の底質濃度の測定，水中濃度との関係について検討を行ったので報告する。

実験方法

1. 調査対象河川及び調査時期

図 1 に示した県下の三滝川，天白川（2 地点），金沢川，志登茂川，愛宕川，外城田川，勢田川の 7 河川を対象とした。底質試料の採取は，河川下流部（感潮域）でサンプリングを行い，小石，貝類，動植物片などの異物を除いた後，孔径 1mm のふるいでふるって選別し，湿泥の状態で分析に使用した。同時に河川水も採取を行い分析した。

調査は，2000 年 5 ， 8 ， 11 及び 2001 年 1 月の 4 回調査と 2001 年度は，三滝川，天白川，鈴鹿川，金沢川の 4 河川について，2001 年 4 ， 7 月の調査を行った。

2. 調査対象物質

- 4-tert-ブチルフェノール（4-t-Butyl）
- 2,4-ジクロロフェノール（2,4-Dichl）
- 4-tert-ペンチルフェノール（4-t-Pentyl）
- 4-n-ペンチルフェノール（4-n-Pentyl）
- 4-n-ヘキシルフェノール（4-n-Hextyl）
- 4-n-ヘプチルフェノール（4-n-Heptyl）
- 4-tert-オクチルフェノール（4-t-Octyl）
- 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 1:1 物質とした。

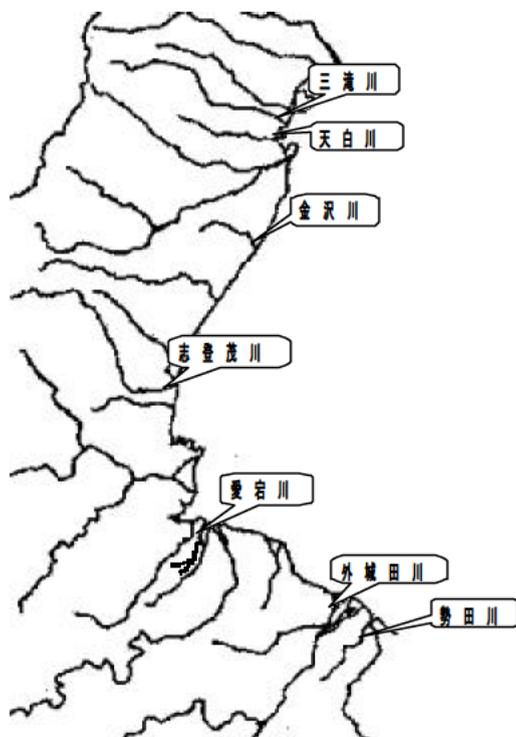


図 1. 調査対象河川

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，コン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 25 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 m90%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 56 g 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。

検討用 ODS カートリッジ：Sep-Pak Plus tC18 (Waters 社製) を固相抽出カートリッジと同様に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 ASE-200

抽出セル：容積 33mL ステンレス製のセルの底にセルロース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™ SPM 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。

恒温槽：抽出液の濃縮に 40℃ で使用

4. 試験操作

水質試料：前報³⁾に示したとおり，試料水 500mL をコン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 (3000rpm, 10min) で脱水を行った。カートリッジからの溶出は，4mL

表 1 GC/MS 分析条件

GC/MS：HP5973 + 5973A
カラム：DB-5 (30m \times 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m)
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-SIM 測定質量数

物質名	定量用	確認用
4-t-Butyl	1 6 3	1 7 8
2,4-Dichl	1 6 2	1 9 0
4-t-Pentyl	1 3 5	1 0 7
4-n-Pentyl	1 3 5	1 9 2
4-n-Hexyl	1 3 5	2 0 6
4-n-Heptyl	1 3 5	2 1 2
4-t-Octyl	1 6 3	1 3 5
4-n-Octyl	1 3 5	2 3 4
NP	1 7 7	1 6 3
PCP	2 6 6	2 6 4
BPA	2 6 9	2 8 4
BPA-d16	2 8 0	
上記物質はエチル化体を測定		
フルオレン-d10	1 7 6	
フェナンスレン-d10	1 8 8	

のジクロロメタン次いで 4mL の n - ヘキサンで行った。溶出液は少ロッ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、加温（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-OH0.5mL とジエチル硫酸 0.2mL でエチル化を行い、内標準溶液 5 μ L 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/MS 測定質量数を示した。

底質試料：湿泥 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、サロゲートを添

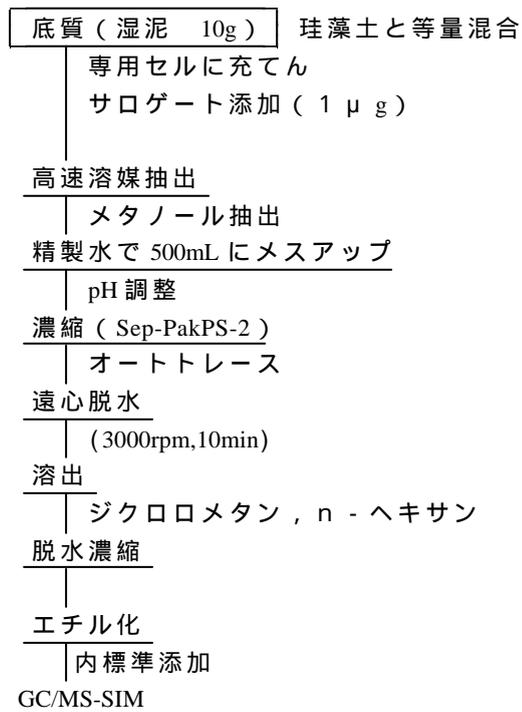


図2 分析法フローチャート

加後、メタノールを用いての高速溶媒抽出をおこなった。装置の抽出条件検討では、抽出工程の中で1)加熱温度を40,50,60,80,100,120 で行う、2)加熱回数を、1回から5回の間で行う、3)抽出溶媒を、メタノール、エタノール、アセトニトリル、アセトンで行ない、対象物質の効率的な抽出条件について検討を行った。その溶出液を精製水で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（サロゲートは加えずに）。なお、図2に分析法フローを示した。

結果と考察

1. 固相抽出カートリッジの検討

化学結合型シリカゲル充填剤のODS固相カートリッジ(以下ODSと略)と有機系ポリマー充填剤のPS-2固相カートリッジ(以下PS-2と略)について検討を行った。コンディショニングを行ったODSとPS-2に対して、0~50%のメタノール水溶液に標準を添加したものを通水捕集を行ない、対象物質の回収率の比較検討を行った。図3に、各物質についてODSとPS-2メタノールの割合を変化させたときの回収率を示した。ODSはPS-2に比べて、メタノールの割合が高くなるとBPA、4-t-Butylなど対象物質の回収率が低下する傾向にあった。高速溶媒抽出装置からの抽出液を3回蒸留水に添加するとメタノール濃度は、10%程度になり、その濃度でのODS、PS-2についての回収率を比べてみると、若干PS-2がよかった。今回の検討では、メタノール濃度が高くなってあまり回収率が低下しないPS-2を使用した。表3に、メタノール濃度0,5,10%の時のPS-2を使用したときの対象物質の回収率と変動係数を示した。メタノール濃度が上昇しても対象物質の回収率の低下、CV値の増加などなく今回の測定でPS-2が良好に使用できることがわかった。

2. 高速溶媒抽出の検討

抽出温度の検討：図4.1~3に、標準物質を添加した底質の各温度における抽出率を示した。抽出温度が40,50,60,80,100においてすべて抽出率は、100%近くあり温度をかけることによる分解もなく抽出されることがわかった。次に、もともと底質に含まれていたNP,BPAなどの抽出率を図5.1,2に示した(図5.1では、100の抽出量を100%、図5.2では、120の抽出量を100%として表した)。NP,t-Octylについてはすべての温度で、BPAでは、80以上で回収率が80%以上あり、抽出温度が高いほど抽出効率が高い傾向にあるこ

とがわかった。図 5.1 では、抽出温度 60 で抽出率が低下しているが、もともと底質に含まれている 4-t-Butyl が微量のため、わずかな抽出量の違いで低下してしまっただと考えられる。以後の検討では、抽出温度 80 で行うこととした。

加熱回数の検討：図 6.1 2 に、抽出温度 80 で、標準を添加した底質からの加熱回数毎の抽出率を示した。底質に微量か、全く含まれていない対象物質については、図 6.1 に示した様に、加熱回数 2 ~ 3 回でほぼ 100%抽出することがわかった。図 6.2, 3 に、もともと底質に含まれている対象物質の加熱回数毎の抽出率をしめした。その結果、4 物質の、標準添加、無添加については、4, 5 回目の加熱時にも微量に抽出されるが、3 回の抽出でほぼ 100%近く抽出されることがわかった。以後の検討では、3 回の加熱で行うこととした。

抽出溶媒の検討：アセトン、メタノール、エタノール、アセトニトリルを使用して抽出効率の検討を行った。図 7. 1, 2 に、標準を添加した底質を用いて、対象物質の抽出溶媒の違いによる抽出率を示した。溶媒による極端な優劣はつかなかったが、アセトニトリルが少しよくて、次にメタノール、エタノールで、アセトンが少し劣る傾向が見られた。図 7. 3 に、もともと底質に含まれている対象物質の抽出溶媒の違いによる抽出率を示した（メタノールの抽出率を 100%とした）。抽出の傾向は、メタノールが 4 種類の中で少しよく、次に、エタノール、アセトン、アセトニトリルの順であった。以後の検討では、メタノールで行うこととした。

高速溶媒抽出装置の抽出条件の検討では、対象物質を添加した標準の抽出率、再現性とも良好であった。これは、添加した標準は、底質表面に付着する程度で強い吸着をしていないため、抽出されやすいためだと考えられる。一方、もともと底質にふくまれている対象物質は、粒子の間隙に取り込まれている物理的障害や、イオン吸着、置換などの化学的な吸着作用により添加した標準に比べて強固に底質に含まれているため全量が抽出されたか評価は難しいが、抽出温度を上げる、加熱回数を増やすに従って対象物質が十分抽出出来たと思われる。

今回の検討結果により決定した高速溶媒抽出条件

抽出セルサイズ	: 33 mL セル
抽出溶媒	: メタノール
抽出温度	: 80
保持圧力	: 1500 psi
初期加熱時間	: 5 分間
静置時間	: 5 分間

フラッシュ容量	: 90 %
加熱回数	: 3 回
ページ時間	: 120 秒
合計抽出時間	: 30 分 / 検体
溶媒使用量	: 約 50 mL / 検体

表 4 に上記の条件で、底質に標準の添加量を変えて、高速溶媒抽出を行った時の回収率と CV 値について検討を行った結果を示した。NP, 4-n-Octyl, PCP, BPA は添加量の低いところで、CV 値が高く、バラツキが高い傾向にあった以外は良好であった。添加していない底質の CV 値は小さく再現性は良好であった。回収率は、BPA が添加量が少ないと回収率が高い傾向にあった以外は、70%以上あり良好だった。今回決定した条件で河川底質から対象物質の抽出が十分可能であることがわかった。

3. 超音波抽出法との比較検討

分析法^{5, 6)}に示されていた超音波抽出法と検討結果により決定した高速溶媒抽出法により、今回対象としている 7 河川の底質濃度の測定を行った。その結果、検出頻度、濃度の高かった 4-t-Octyl, NP, BPA 3 物質の濃度関係を図 8 に示した。相関係数は、4-t-Octyl で 0.98, NP で 0.97, BPA で 0.94 であり両抽出法とも同じ傾向で抽出されることがわかった。また傾きが、4-t-Octyl で 1.4, NP で 1.4, BPA で 1.3 であり、超音波抽出法に比べて、高速溶媒抽出法は抽出効率が高いことがわ

かった。抽出効率が高い理由は、超音波抽出では室温で行っているのに対して、高速溶媒抽出は、80 と高い温度で行うため図 5. 3 に示したように抽出温度が高いと抽出効率が上ったためだと考えられる。

4. 河川底質調査結果

表 5. に河川底質別の対象物質検出範囲および強熱減量の測定結果と検出限界を示した。底質中からは、4-t-Butyl(検出範囲は、0.004-0.026 μ g/g,dry 検出率は 22/32), 2,4-Dichl(0.004-0.00815/32), 4-t-Octyl (0.002-2.3 30/32), NP(0.047-5.1 31/32), PCP (0.002-0.0417/32), BPA (0.009-0.42 32/32) が検出された。4-t-Octyl, NP の底質中濃度について名古屋市⁸⁾や隅田川等⁹⁾と比べるとほぼ同程度であった。次に、図 9 に今回の調査で、頻度高く検出された、4-t-Octyl, NP, BPA の底質中濃度と前報⁴⁾の水中濃度との関係を示した(左側は、全測定値 右側は、河川毎の平均値)。傾向としては、水中濃度が高いと底質中濃度も高かった。また、水中、底質濃度を河川毎に平均するとより相関性が認められた。水中に放出された物質が河川底質中に蓄積していていることが示唆された。今後は

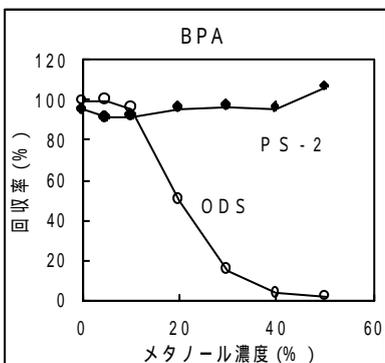
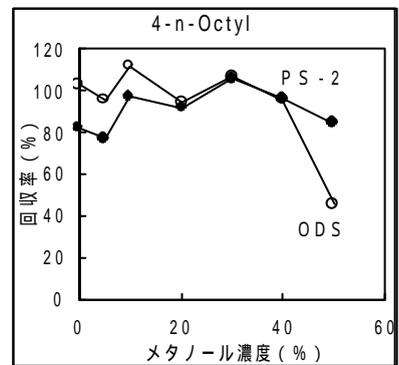
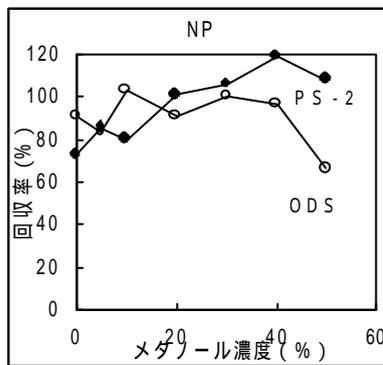
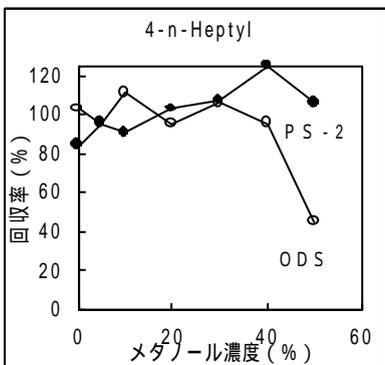
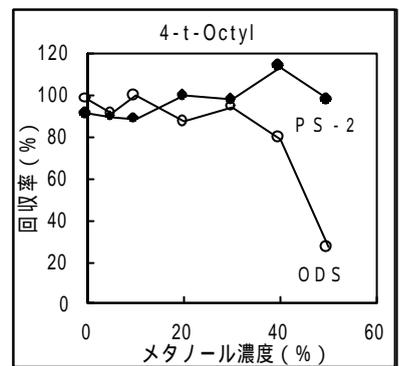
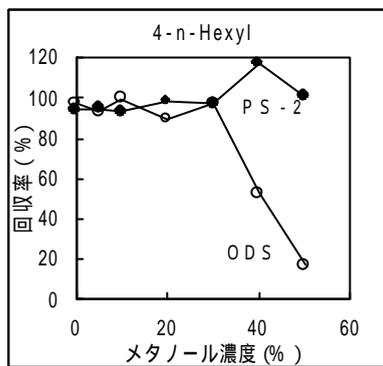
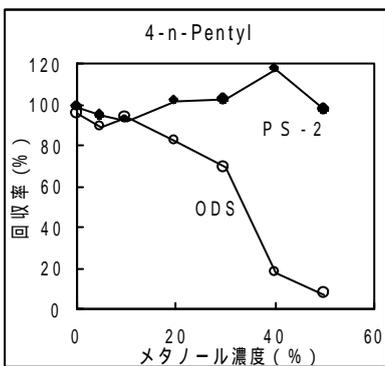
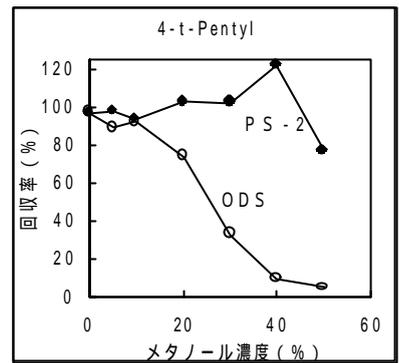
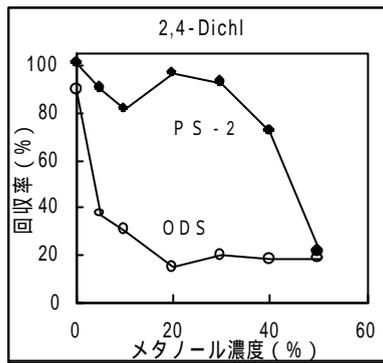
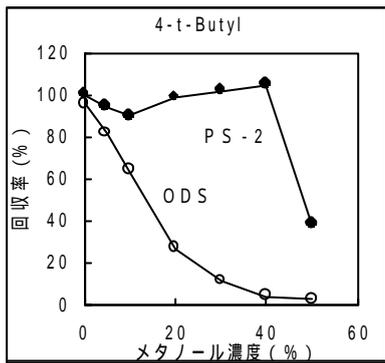


図3 標準を添加したメタノール水溶液からの、ODS、PS-2固相カートリッジによる対象物質の回収率

表3. PS-2からのメタノール添加量の違いによる回収率

メタノール濃度(%)	0			5		10	
	添加量	回収率	CV	回収率	CV	回収率	CV
	μg	%	%	%	%	%	%
4-t-Butyl	1.5	106	6.3	94	11	102	10
2,4-Dichl	1.3	108	5.7	101	6.3	101	8.2
4tPentyl	1.4	106	5.7	102	6.2	108	7.4
4-n-Pentyl	1.7	103	5.5	98	5.8	105	7.4
4-n-Hexyl	1.5	102	6.7	98	2.6	102	7.6
4-t-Octyl	1.8	97	6.0	97	6.2	102	6.5
4-n-Heptyl	1.5	107	7.3	106	3.8	108	8.5
NP	18	93	6.9	95	5.4	93	8.8
4-n-Octyl	1.4	95	6.5	101	4.8	99	4.5
PCP	1.5	119	5.0	113	6.5	124	9.2
BPA	1.9	100	2.7	96	4.0	94	3.8

(n=5) (n=5) (n=5)

表4. 高速溶媒抽出による回収率と変動係数

	底質(添加)			底質(添加)			底質(添加)			底質(無添加)	
	添加量	回収率	CV	添加量	回収率	CV	添加量	回収率	CV	濃度	CV
	μg	%	%	μg	%	%	μg	%	%	μg/g, dry	%
4-t-Butyl	0.25	93	6.2	0.48	93	4.2	1.8	90	4.9	0.009	13
2,4-Dichl	0.23	84	5.7	0.50	81	11	1.9	77	5.3	0.008	5.2
4tPentyl	0.21	108	6.2	0.43	99	4.2	2.0	113	4.8	nd	
4-n-Pentyl	0.22	108	6.1	0.45	100	4.7	2.0	96	3.8	nd	
4-n-Hexyl	0.19	107	7.6	0.38	99	4.8	1.8	91	3.8	nd	
4-t-Octyl	0.25	107	8.0	0.51	97	5.4	2.3	97	5.9	0.072	5.0
4-n-Heptyl	0.21	105	6.8	0.44	93	5.2	2.0	72	4.2	nd	
NP	2.4	95	12	4.8	89	1.6	24	89	6.9	4.1	3.4
4-n-Octyl	0.17	100	13	0.36	94	5.1	1.7	72	2.7	nd	
PCP	0.26	107	14	0.55	91	5.2	3.3	129	3.4	nd	
BPA	0.16	156	43	0.32	119	15	1.9	100	9.2	0.25	3.5

(n=3) (n=3) (n=5) (n=3)

表5. 河川底質中の対象物質の検出範囲と強熱減量

	三滝川	天白川 1	天白川 2	鈴鹿川	金沢川	志登茂川	愛宕川	外城田川	勢田川	検出限界
強熱減量 %	7.6	7.0	4.1	7.0	11	14	8.8	13	8.6	
4-t-Butyl	nd -0.014	0.0058 -0.0064	0.0084 -0.026	nd	0.0051 -0.019	nd-0.016	nd- 0.0034	0.0039 -0.014	nd	0.002
2,4-Dichl	nd	nd- 0.0077	nd- 0.0084	nd	0.0044 -0.0079	nd-0.057	nd	nd- 0.0051	nd- 0.0063	0.004
4tPentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.002
4-n-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.002
4-n-Hexyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.006
4-t-Octyl	0.0022 -0.057	0.073 -0.13	0.54-2.3	nd	0.022 -0.063	0.012 -0.071	0.020 -0.041	0.027 -0.026	0.021 -0.051	0.002
4-n-Heptyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.002
NP	0.17-0.38	1.1-2.0	3.0-5.1	nd-0.047	1.3-2.6	0.41-1.1	1.0-1.4	0.066 -0.75	0.18-0.78	0.01
4-n-Octyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.002
Penta Chloro	nd	nd	0.011 -0.042	nd	nd -0.0041	nd	nd	nd	nd	0.002
BPA	0.017 -0.11	0.056 -0.14	0.14 -0.35	0.009 -0.020	0.051 -0.42	0.013 -0.070	0.021 -0.20	0.014 -0.094	0.012 -0.034	0.002

単位 μg/g, dry

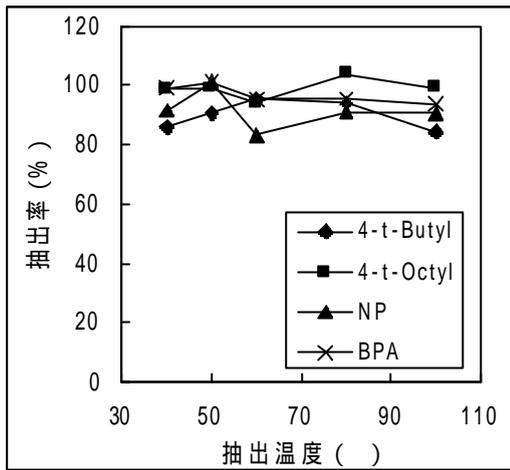


図 4.1 底質に標準添加を行った各温度における抽出率 (金沢川)

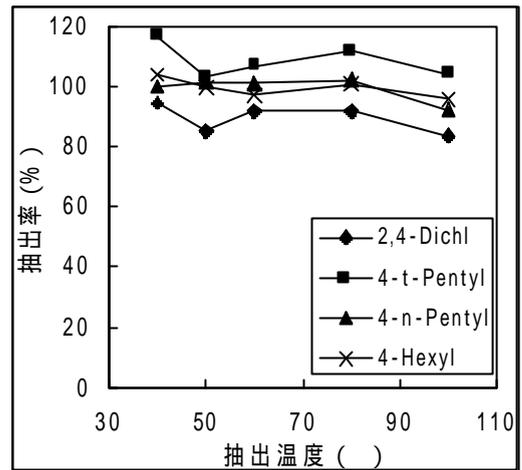


図 4.2 底質に標準添加を行った各温度における抽出率 (金沢川)

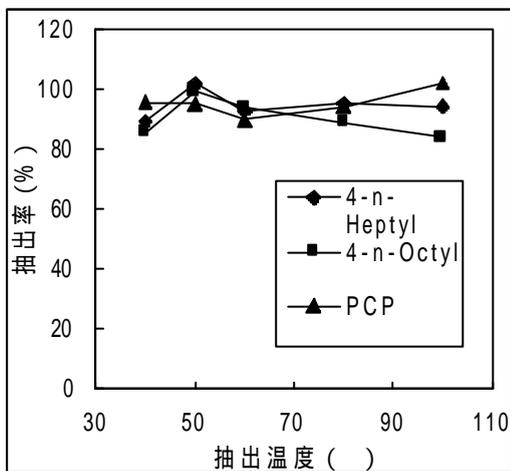


図 4.3 底質に標準添加を行った各温度における抽出率 (金沢川)

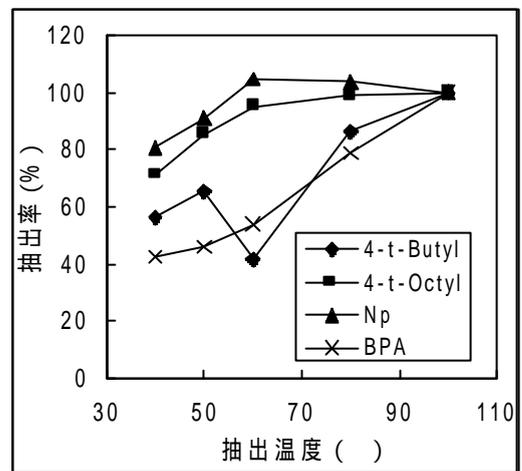


図 5.1 底質からの各温度における抽出率 (金沢川)

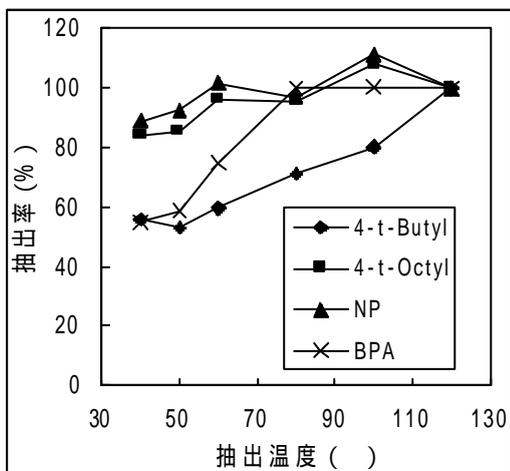


図 5.2 底質からの各温度における抽出率 (天白川)

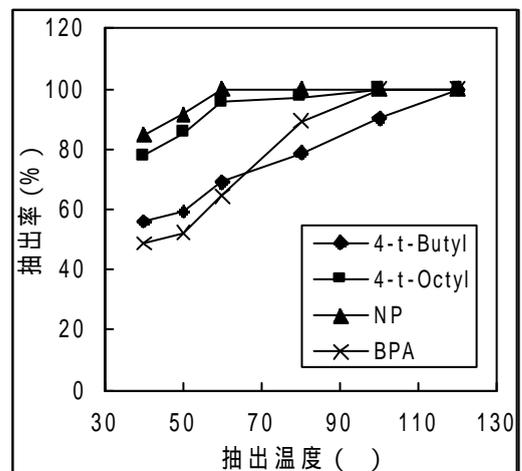


図 5.3 底質からの各温度における抽出率 (まとめ)

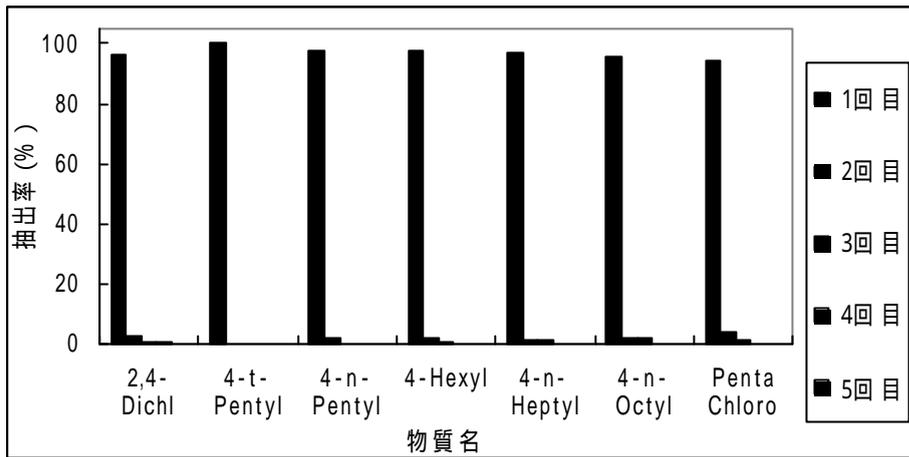
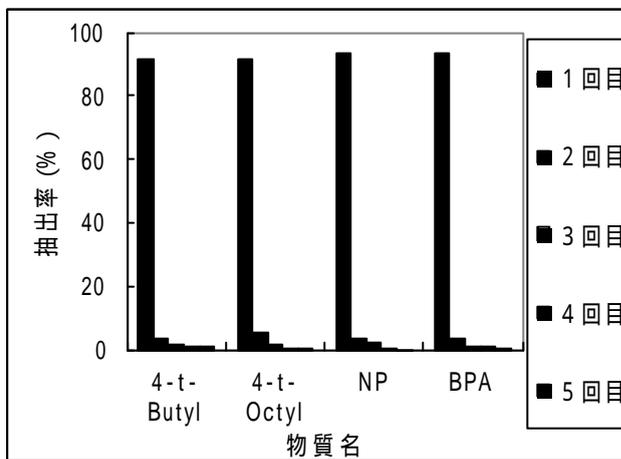
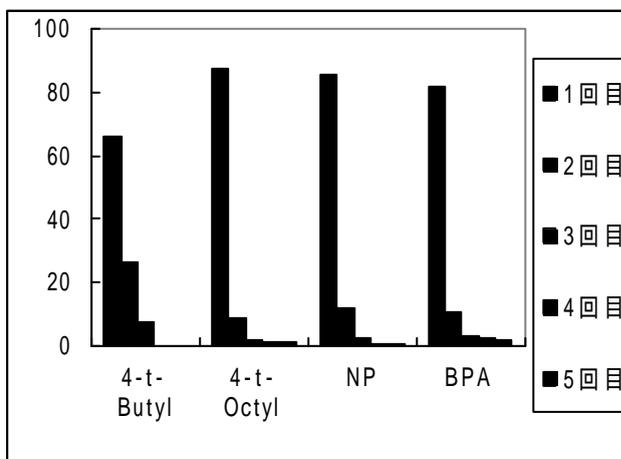


図 6.1 天白川底質に標準を添加したときの加熱回数毎の抽出率



物質名	抽出量 (μg)
2,4-Dichl	2.1
4-t-Pentyl	2.4
4-n-Pentyl	2.5
4-n-Hexyl	2.6
4-n-Heptyl	2.1
4-n-Octyl	2.0
PCP	3.4
4-t-Butyl	2.6
4-t-Octyl	9.8
NP	54
BPA	3.8

図 6.2 天白川底質に標準を添加したときの加熱回数毎の抽出率



物質名	抽出量 (μg)
4-t-Butyl	0.04
4-t-Octyl	0.25
NP	14
BPA	1.7

図 6.3 金沢川底質の加熱回数毎の抽出率

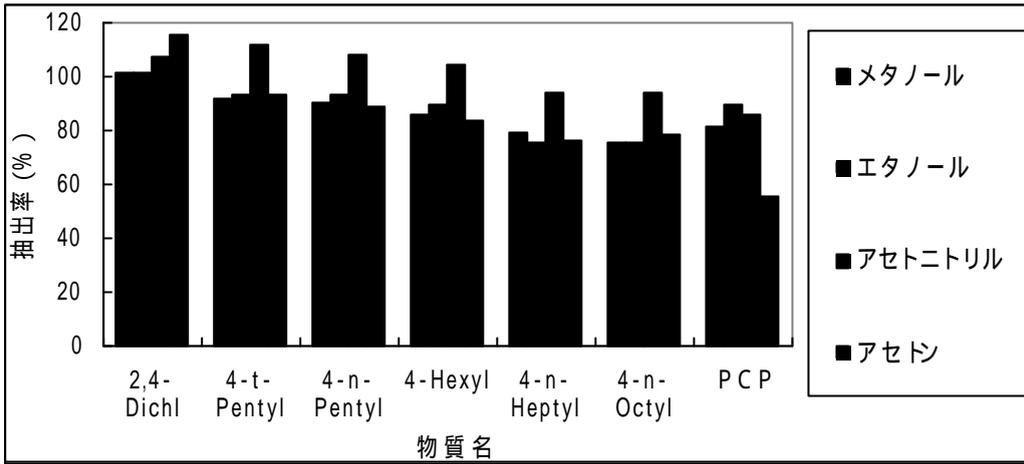


図 7.1 底質からの溶媒による抽出率の違い (標準添加)

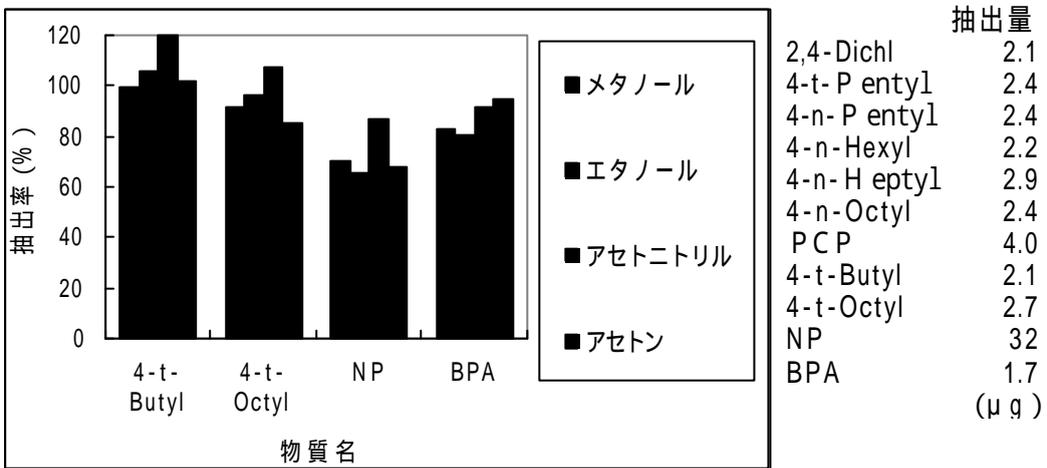


図 7.2 底質からの溶媒による抽出率の違い (標準添加)

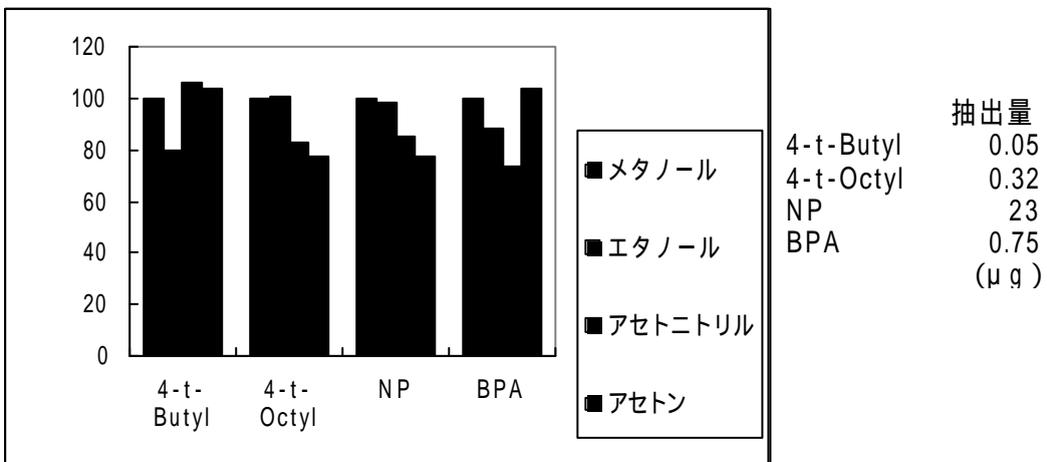


図 7.3 底質からの溶媒による抽出率の違い (標準無添加)

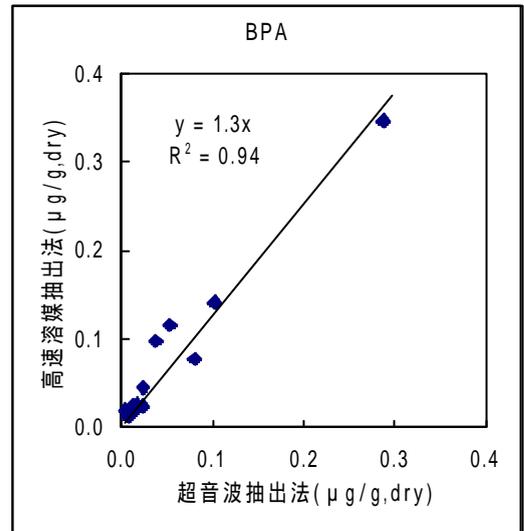
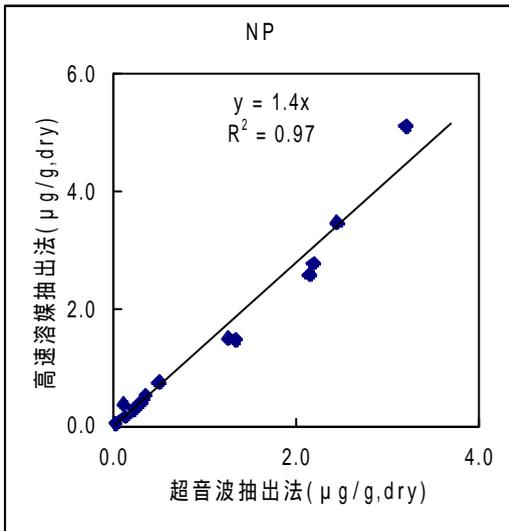
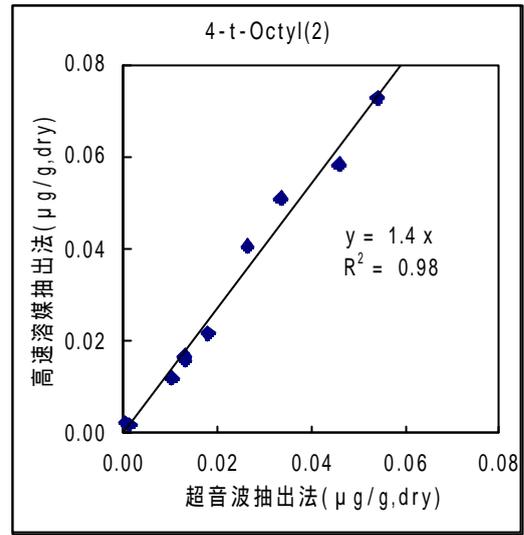
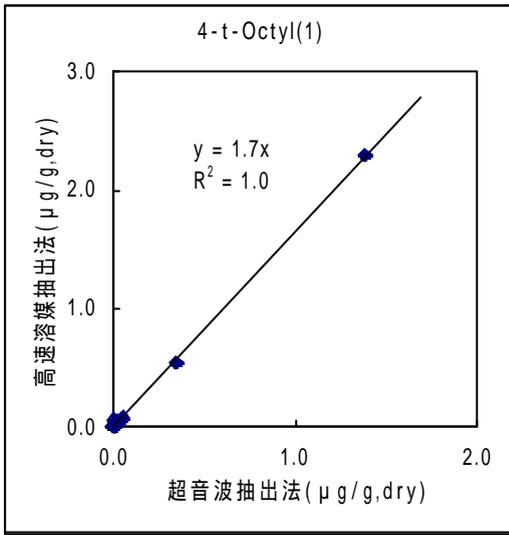


図8 超音波抽出法と高速溶媒抽出法の比較

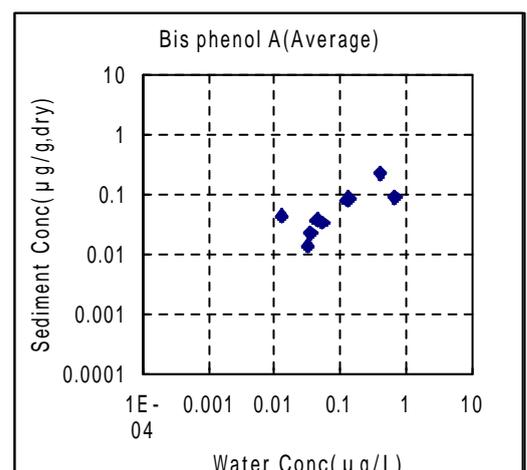
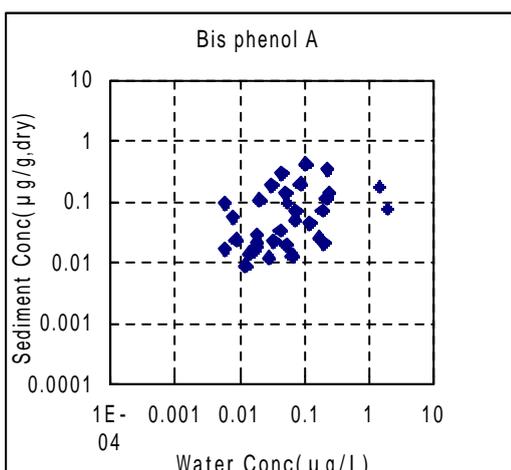
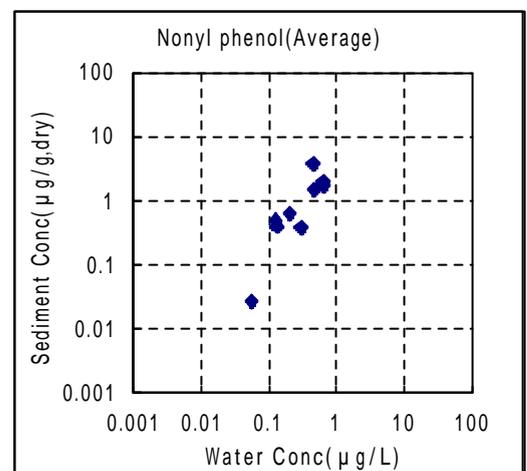
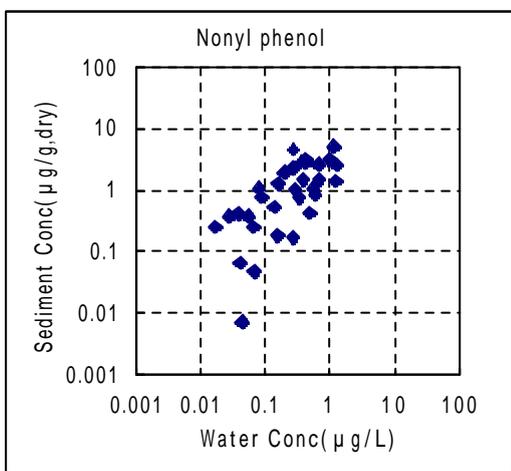
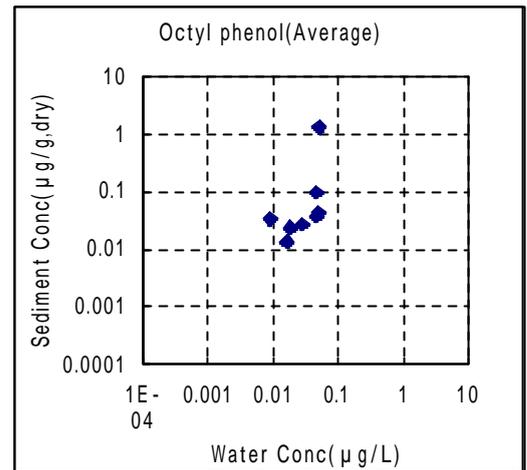
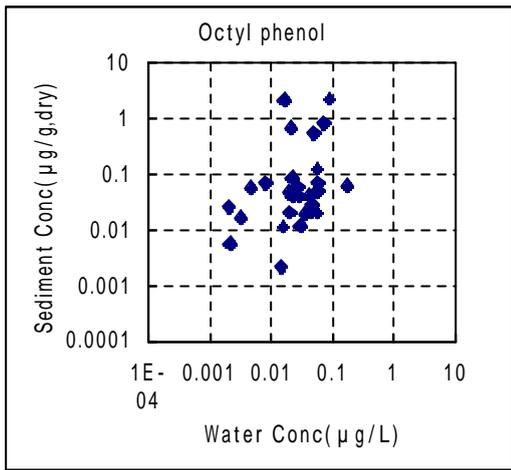


図9 水中濃度と底質濃度の関係
(左側は、全測定値 右側、河川毎の平均値)

底質の粒土分布の測定や、置換やイオン吸着など、の検討、平衡試験などを行い、河川水中から底質への蓄積機構などの解明を行っていききたい。

ま と め

ノニルフェノール、ビスフェノール A などの 11 物質について高速溶媒抽出装置をもちいて河川底質からの抽出条件の検討を行い、三重県内 7 河川の調査を行った結果下記のような知見が得られた。

1) 高速溶媒抽出と超音波抽出による河川底質濃度の傾向に違いはなく、高速溶媒抽出が加熱して抽出するため超音波抽出より高めに抽出された。

2) 今回のメタノール抽出溶液を水に添加後の回収には、P S - 2 が良好に使用できることがわかった。

3) 対象 11 物質中 4-t-Butyl, 4-Dichl, 4-t-Octyl, NP, PCP, BPA の 6 物質が検出された。

4) 河川水中と底質中濃度との検討を行ったところ河川中濃度が高いと底質中濃度も高い傾向がみられた。

5) 今後は、河川底質中からの検出濃度の高い NP を中心に底質中で分解して減少していくのか、それとも分解せずに蓄積していくのかなどの挙動について調査を行っていききたい。

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), 三重県保健環境科研究所年報, 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) 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

6) 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

7) 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)

8) 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)

9) 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)