

ノート

三重県北部河川中のアルキルフェノール類と ビスフェノールAについて(第5報)

佐来栄治, 早川修二, 山川雅弘

A Study of Alkyl phenols and Bisphenol A in Rivers in Northern districts of Mie Prefecture(5th)

Eiji SARAI, Shuji HAYAKAWA and Masahiro YAMAKAWA

平成10年度から16年度にかけて, 三重県北部の河川を中心に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物質について環境調査等を行ってきた。14年度までの結果については, 主にノニルフェノール, 4-tert-オクチルフェノール, 4-tert-ブチルフェノールやビスフェノールAの4物質が水, 底質中から検出され, 各物質とも水中濃度に比べ底質中濃度が高く底質に蓄積されていることなどを報告した。今回, 15, 16年度の環境調査結果とこれまでの調査結果をまとめた。また, 河川中でのノニルフェノール, 4-tert-オクチルフェノールの挙動を検討するために分配試験を行ったのであわせて報告する。

キーワード: 環境ホルモン, ノニルフェノール, 4-tert-オクチルフェノール, ビスフェノールA, 水中濃度, 底質中濃度, 分配試験

はじめに

筆者らは, 平成10年度より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いわゆる環境ホルモンについて, 環境省, 国土交通省による全国調査, 県による調査の対象になっていない三重県北部の河川を中心に調査を行ってきた¹⁻⁶⁾。その後, 平成16年度まで三重県北部の三滝川, 大井の川, 鈴鹿川, 金沢川の4河川についてビスフェノールA(BPA)およびノニルフェノール(NP)等のアルキルフェノール類の河川水, 底質中の調査を継続して行ってきた。今回, これまでの河川調査で検出頻度・濃度の高かったNP, BPA, 4-tert-オクチルフェノール(4-t-Octyl)について大井の川, 金沢川を中心に河川水, 底質中の経年変化や水中濃度と底質中濃度の関係の検討, NP, t-Octylの水から底質中への蓄積について分配試験を行ったので報告する。

方 法

1. 調査対象河川及び調査時期

三重県北部に位置する, 三滝川, 大井の川, 鈴鹿川, 金沢川の下流部(図1 参照)の4地点について水・底質のサンプリングを行った。

調査は, 北部を中心に平成10~16年度にわたって行ってきたが, 平成10年度と平成11年

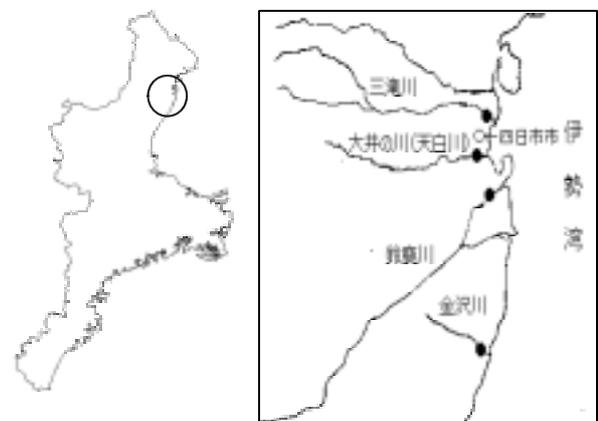


図1 調査対象河川の位置とサンプリング地点

以降では誘導体化法が異なっているため水試料は平成 11 年度、底質試料については平成 12 年度以降の結果についてまとめた。

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，無水硫酸カリウム：和光純薬製残留農薬分析用
- ・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，抽出セル：使用前に洗剤を使って十分に洗浄した後，水道水，アセトン，n-ヘキサンで順次洗浄し，十分に乾燥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 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。

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-2000
- ・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した。
- ・恒温槽：抽出液の濃縮に 40℃で使用した。
- ・粒土分布測定装置：光散乱回折タイプ (コールター LS シリーズ)

4. 試験操作

4.1 水質試料

河川水の測定は既報⁴⁾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。

表 1 に，GC/MS 分析条件，表 2 に，GC/MS-SIM の測定質量数を示した。

4.2 底質試料

小石，貝類，動植物片などの異物を除いた後，孔径 1mm のふるいでふるわけた湿泥 10g と珪藻

表 1 GC/MS 分析条件

GC/MS : HP6890 + 5973
カラム : DB-5(30m \times 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m)
カラム温度 : 50 $^{\circ}$ C(1.5min) - 30 $^{\circ}$ C/min - 150 $^{\circ}$ C - 6 $^{\circ}$ C/min - 250 $^{\circ}$ C(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 $^{\circ}$ C
インターフェース温度 : 260 $^{\circ}$ C

表2 GC/MS-SIM 測定質量

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	

土 10g を乳鉢を用いて均等に混合し抽出セルに詰め、サロゲートを添加後、メタノールを用いての高速溶媒抽出をおこなった。抽出条件については概報⁹⁾に示した。抽出液を精製水で 500mL に希釈し、その後は水試料等同様に、固相抽出カートリッジに通水捕集、抽出、濃縮、エチル化後、GC/MS-SIM 分析を行った。なお、高速溶媒抽出以降の操作は水質試料とほぼ同様であるが、エチル化反応終了後、1N-KOH/Et-OH を 5mL の標線まで加え、密栓をして 70℃の湯浴に 1 時間放置してアルカリ分解処理を行った。

5. 分配試験

大井の川、金沢川の底質（底質を乾燥後、口径 75 μm のふるいを用いて振り分けたもの）100, 250, 500, 1000mg に精製水(500mL)を加え、対象物質を含む標準をおよそ 1 μg (NP 8 μg) を添加し 1 時間振とうし、静置後、水層は水質試料試験操作によって、底質は底質試料試験操作によって濃度の測定を行った。また、同様な操作を標準の添加量を変えて検討を行った。

結果と考察

1. 河川調査結果

河川調査の結果、これまでの調査と同様 4-t-Butyl, 4-t-Octyl, NP や BPA が水、底質中から検出された。表 3 に、NP, 4-t-Octyl, 4-t-Butyl, BPA の水（平成 11～16 年度）、底質中（平成 12～16 年度）の年度別平均値を示した。その中で

大井の川と金沢川の 4-t-Octyl, NP, BPA が検出頻度、濃度が高かったため、図 2. 1～3 に 3 物質の水中濃度の経月変化・経年変化を、図 3 に底質中濃度（4-t-Octyl の金沢川については、実測値を 10 倍した値）の経年変化を示した。

NP については、平成 11～12 年度は両河川とも予測無影響濃度（影響がないと予測される水中濃度）0.608 μg/L を超える高い濃度で推移していたが、その時期以降平成 14 年 3 月の降雨後のサンプリング時に高い濃度になった以外は、減少傾向であった。底質中濃度も水中濃度同様減少傾向を示した。

4-t-Octyl は、調査期間中において予測無影響濃度 0.992 μg/L よりも低かった。濃度変動は、平成 11～13 年度は両河川とも高めで推移していたが平成 14 年度以降は低く（平成 15 年度の金沢川を除いて）全体に減少傾向であった。4-t-Octyl, NP の水中濃度は、経月変化では時々高い月もあるが、経年変化を見ると減少傾向にあった。

BPA については、水中濃度の経月、経年変化と底質中濃度の経年変化とも明確な傾向はなかった。

図 4 に、大井の川と金沢川の 4-t-Octyl, NP, BPA の年度平均値（平成 12～16 年度）の水中濃度（μg/L）と底質中濃度（μg/g, dry）の関係を示した。また、表 4 に大井の川と金沢川の 4-t-Octyl, NP, BPA の水中と底質中の濃度比較（底質中濃度（μg/g, dry×1,000）/河川水中濃度（μg/L））と底質の強熱減量を示した。河川水中濃度と底質中濃度の比較したところ、図 4 と表 4 に示したとおり物質によりおよそ 760～38,000 倍底質中濃度が高く、底質に蓄積されていることがわかった。特に、図 2. 2 に示す様に大井の川、金沢川の 4-t-Octyl の河川水中濃度が同程度なのに対して、図 3 の底質中の 4-t-Octyl について大井の川と金沢川を比べると 38 倍高く他の物質と比べても高かった。

その原因を調べるため底質・土壌中や水生生物への蓄積の目安となるオクタノール・水分配係数(logPow)との比較を行ってみると、実際の水中と底質中の濃度比度較（吸着率）は、大井の川では、BPA < NP < 4-t-Octyl の順であったが、logPow は、BPA(3.8) < 4-t-Octyl(4.1) < NP(4.5) の順であり、吸着率と logPow の間には相関がなかった。金沢川の着率は、BPA < 4-t-Octyl < NP の順で logPow と相関があった。

次に、底質への物質の吸着は細かい粒子の割合が多いほど大きいことが知られているので金沢川と大井の川の底質について 1mm 以下の粒

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

ノニルフェノール(NP)											
対象	水質						底質				
年度	平成11	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16
三滝川	0.11	0.18	0.040	0.14	nd	0.050	0.43	0.20	0.18	0.15	0.042
大井の川	1.1	0.40	0.34	0.20	0.14	0.11	3.1	3.4	2.8	3.2	1.8
鈴鹿川	0.079	—	nd	0.047	nd	nd	—	0.038	0.024	0.004	0.011
金沢川	0.57	0.60	0.39	0.24	0.26	0.14	2.1	2.0	1.6	1.2	0.59
4-tert-オクチルフェノール(t-Octyl)											
対象	水質						底質				
年度	平成11	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16
三滝川	nd	0.011	nd	nd	nd	nd	0.019	0.017	nd	0.006	nd
大井の川	0.064	0.045	0.045	0.019	0.016	0.012	0.69	1.4	0.87	0.97	0.54
鈴鹿川	nd	—	nd	nd	nd	nd	—	nd	0.001	0.001	nd
金沢川	0.035	0.043	0.026	0.022	0.05	0.014	0.042	0.043	0.027	0.031	0.010
4-tert-ブチルフェノール(t-Butyl)											
対象	水質						底質				
年度	平成11	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16
三滝川	0.039	nd	nd	nd	nd	nd	0.007	0.003	0.0023	nd	nd
大井の川	0.32	0.022	0.046	nd	nd	0.016	0.011	0.013	nd	0.008	0.008
鈴鹿川	0.026	—	nd	nd	nd	nd	—	0.003	0.004	0.004	nd
金沢川	0.016	nd	nd	nd	nd	nd	0.011	0.005	0.004	0.003	nd
ビスフェノールA(BPA)											
対象	水質						底質				
年度	平成11	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16	平成12	平成13	平成14	平成15	平成16
三滝川	0.19	0.080	0.084	0.11	0.054	0.054	0.050	0.023	0.12	0.019	0.011
大井の川	0.29	0.27	0.30	0.21	0.059	0.10	0.17	0.22	0.20	0.19	0.22
鈴鹿川	0.074	—	0.044	0.023	0.052	0.076	—	0.018	0.014	0.021	0.013
金沢川	0.13	0.19	0.14	0.095	0.22	0.13	0.20	0.076	0.054	0.051	0.18

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

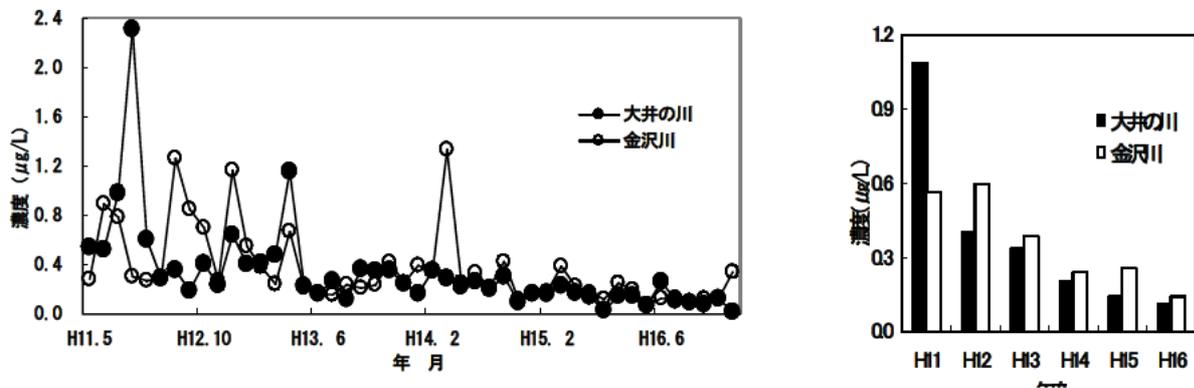


図2. 1 ノニルフェノールの経月変化 (左)・経年変化 (右)

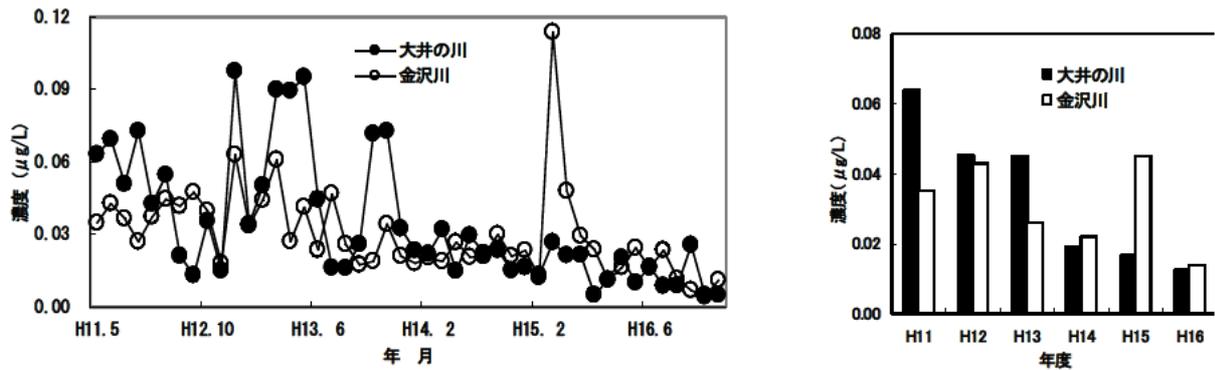


図2. 2 4-tert-オクチルフェノールの経月変化 (左)・経年変化 (右)

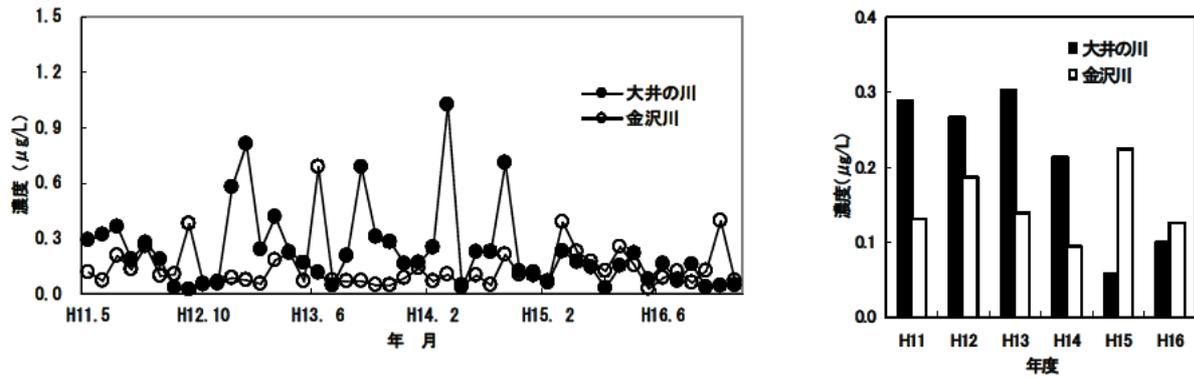


図2. 3 ビスフェノールAの経月変化 (左)・経年変化 (右)

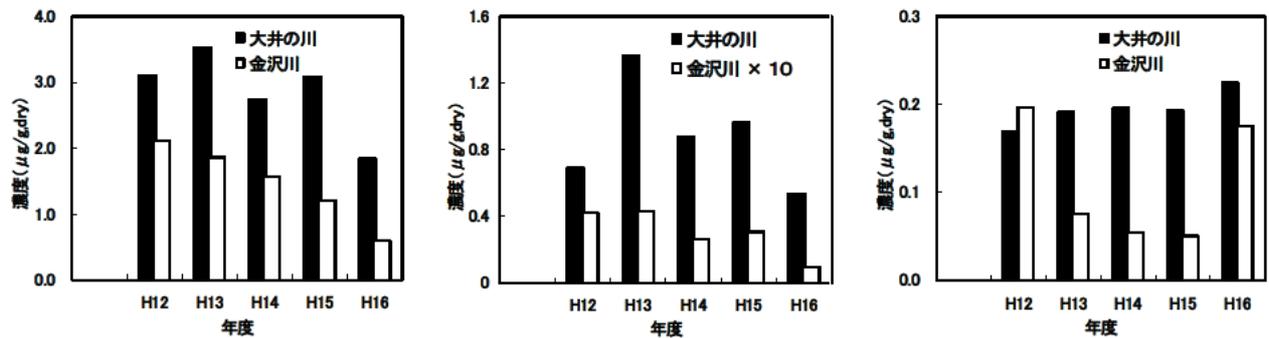


図3 底質中の経年変化 (左: NP 中央: 4-t-Octyl 右: BPA)

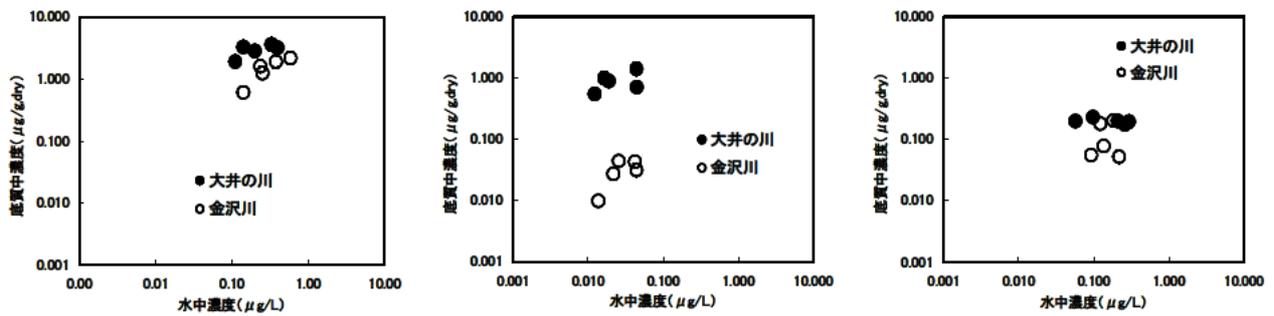


図4 水中濃度と底質中濃度の関係 (左: NP 中央: 4-t-Octyl 右: BPA)

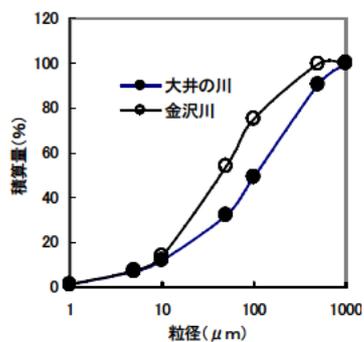
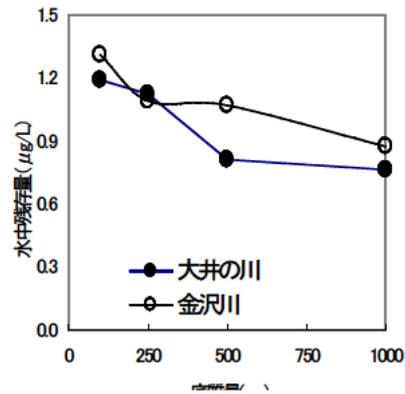
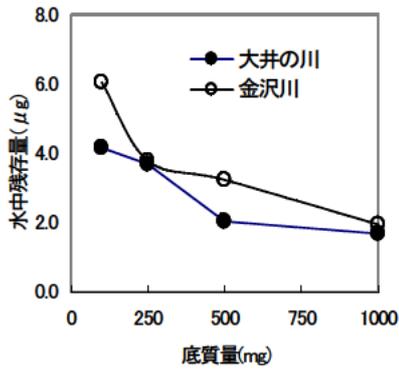


図5 大井の川, 金沢川の粒度分布

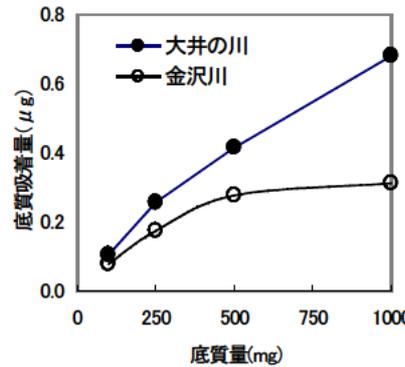
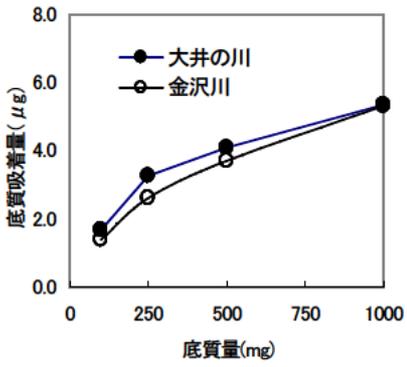
表4 水中と底質中の濃度比較と強熱減量

	大井の川	金沢川
4-t-Octyl	38,000	1,000
NP	14,000	4,700
BPA	1,500	760
強熱減量 (%)	5.6	13



ノニルフェノールの水中残存量

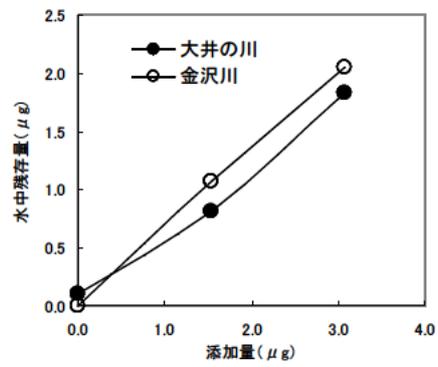
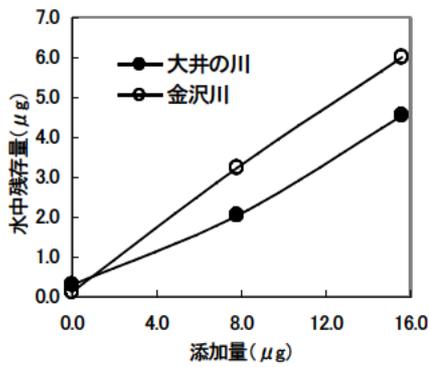
4-tert-オクチルフェノールの水中残存量



ノニルフェノールの底質吸着量

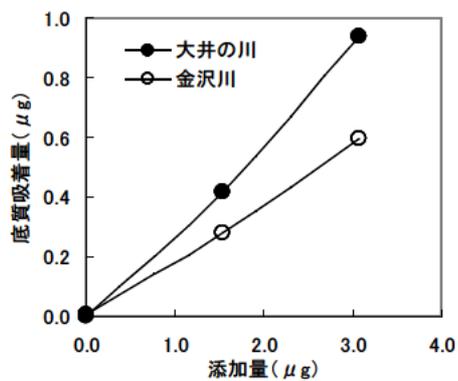
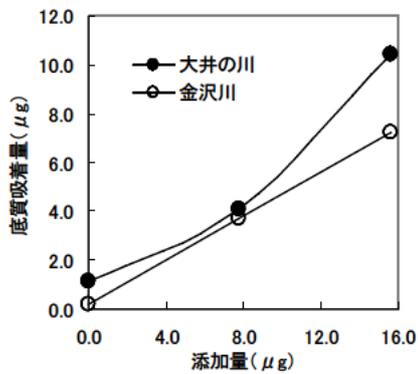
4-tert-オクチルフェノールの底質吸着量

図6 底質添加量を変えた時の水中残存量と底質吸着量



ノニルフェノールの水中残存量

4-tert-オクチルフェノールの水中残存量



ノニルフェノールの底質吸着量

4-tert-オクチルフェノールの底質吸着量

図7 標準添加量を変えた時の水中残存量と底質吸着量

度分布の比較を行った。図5に示したとおり、大井の川に比べて金沢川の底質の方が細かい粒子が多い傾向にあった。

また、表4に示した有機物量の指標である強熱減量も大井の川に比べ金沢川の方が高く、底質へのNP、4-t-Octylの吸着力は金沢川の方が強いように考えられた。これらことから、金沢川に比べて大井の川の4-t-Octylの底質中濃度がおよそ38倍高い原因はわからなかった。

2. 分配試験結果

金沢川に比べて大井の川の4-t-Octyl底質濃度がおよそ38倍高い原因を明らかにするために、両河川の75 µm以下の底質を用いて4-t-OctylとNP分配試験を行った。図6に大井の川、金沢川の底質100, 250, 500, 1000mgに精製水を加え、それぞれに4-t-Octyl 1.5 µg, NP 8 µgを添加し1時間振とうした時の水、底質中の存在量(µg)を示した。4-t-Octyl, NPの水中残存量は、若干大井の川に比べて金沢川が高い傾向にあった。また、底質吸着量は逆に若干金沢川に比べて大井の川が高い傾向にあった。図7に底質500mgに対し、4-t-Octyl, NPの添加量を変えて同様に水、底質中の存在量の測定を行った結果を示した。前の結果と同様、水中残存量は金沢川が、底質吸着量は大井の川が高い傾向にあった。今回の分配試験の結果、金沢川に比べて大井の川の底質に4-t-Octyl, NPが若干吸着し易いことがわかったが、38倍高い原因まではわからなかった。

ま と め

平成10年からNP, 4-t-Octyl, BPAなど11物質について三重県北部の河川を中心に調査を行って来た。今回、これまでの調査について大井の川、金沢川を中心にまとめた結果下記のような知見が得られた。

- 1) 11の対象物質中の主にNP, 4-t-Octyl, BPA, 4-t-Butylの4物質が水、底質中から検出された。
- 2) 調査対象河川の中で4-t-Octyl, NPの水、底質中検出頻度や濃度の高かった大井の川、金沢川の4-t-Octyl, NPについて経年変化を見ると調査開始後減少傾向にあった。
- 3) NP, 4-t-Octyl, BPAの河川水中濃度と底質中濃度を比較したところ、各物質とも水中濃度に比べ底質中濃度が高く底質に蓄積されていることがわかった。特に、大井の川の4-t-Octylについて河川水中濃度に比べ38,000倍底質中濃度が高く他の物質と挙動が違った。
- 4) 大井の川のNP, 4-t-Octylの底質への蓄積挙

動をあきらかにするために分配試験を行ったところ金沢川の底質に比べ大井の川の底質は、粒度分布、強熱源量からの予測に反してNP, 4-t-Octylを若干吸着し易いことがわかった。

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) 環境庁水質保全局水質管理課: 外因性内分泌攪乱物質暫定マニュアル(水質, 底質, 生物), 平成10年10月
- 4) 早川修二, 山川雅弘, 他: 県下河川水中の環境ホルモン類の状況, 三重県保健環境研究所年報, 2, 94-104(2000)
- 5) 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類の状況(第2報), 三重県保健環境研究所年報, 3, 94-99(2001)
- 6) 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, 三重県保健環境研究所年報, 3, 82-93(2001)
- 7) 佐来栄治, 早川修二, 山川雅弘: 三重県北部河川の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), 三重県保健環境研究所年報, 4, 156-163(2002)
- 8) 佐来栄治, 早川修二, 山川雅弘: 三重県北部河川中のアルキルフェノール類とビスフェノールAについて(第4報), 三重県保健環境研究所年報, 5, 98-108(2003)