

研究報告 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2報）

佐来栄治、早川修二、市岡高男、加藤進

外因性内分泌攪乱物質（いわゆる環境ホルモン）の疑いのある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について三重県北部7河川の実態調査を行った。その結果、対象としたアルキルフェノール類、ビスフェノールAとも微量であるが検出された。同時に、河川底質の調査も行った結果、ノニルフェノールなどが検出された。

1. 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の環境濃度の把握は、環境庁、建設省による全国調査、県による調査などにより行われている。そのような調査で対象になっていない河川を中心に、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について水環境中での濃度、挙動、分布調査を行った。

分析法については、外因性内分泌攪乱物質化学物質調査暫定マニュアル¹⁾に示されたアルキルフェノール類とビスフェノールAの分析法ではなく、筆者らが前報²⁾で報告したノニルフェノール、ビスフェノールAを固相抽出、TFA誘導体化後、GC/M S (SIM)で同時定量する方法に、4-tert-オクチルフェノールなど6種類のアルキルフェノールを追加して行い。三重県北部の河川水、底質、懸濁物質中の濃度、水中での分解性、懸濁物質への吸着性について調査、検討を行ったので報告する。

2. 調査、実験方法

2-1. 試薬および器具

固相抽出カートリッジ：Sep-Pak Plus tC₁₈（Waters社製）を使用前に、ヘキサン、ジクロロメタン各5 mL、メタノール10 mLおよび精製水20 mLでコンディショニングを行ったもの

ノニルフェノール（以下「NP」と略）mixture of compounds with branched sidechain、ビスフェノールA（BPA）、4-tert-オクチルフェノール（t-Octyl）、4-tert-ブチルフェノール（t-Butyl）、

4-n,tert-ペンチルフェノール（n,t-Pentyl）、4-n-ヘキシルフェノール（n-Hexyl）：東京化成

4-n-ヘプチルフェノール（n-Heptyl）：関東化学
各標準をアセトンで溶かし標準原液（1 mg/mL）を作成し、それぞれの原液をヘキサンで混合希釈して標準液を作成した。

n-ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、メタノール：残留農薬用300 和光純薬
無水硫酸ナトリウム：残留農薬用、和光純薬を、ジクロロメタンで洗浄して用いた。

ガラス繊維ろ紙：Whatman GF/C,F 径 47 mm
精製水：全ガラス製蒸留装置で2回蒸留したもの
N-メチルピストリフルオロアセトアミド（MBTFA）：ガスクロマトグラフ用 和光純薬
内部標準溶液：フルオレン-d₁₀、フェナンスレン-d₁₀（CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES 製）をアセトンで溶解、ヘキサンで希釈を行い0.1 mg/mLに調整したものを用いた。

その他の試薬は特級品を使用した。

サンプル瓶は、1 Lの茶褐色メジウム瓶をアセトン、ヘキサンで洗浄、乾燥後使用した。

その他、使用するガラス器具は、アセトン、ヘキサンで洗浄、乾燥を行った。

2-2. 分析方法

2-2-1. 分析装置および分析条件

分析装置および分析条件は表1に示した。

2-2-2. 水試料の前処理

コンディショニングしたSep-Pak Plus tC₁₈カートリッジに塩酸（1+11）で約pH 3.5に調整した試

表1 GC/MSの分析条件

GC/MS装置	: HP 5980 + HP 5971A
カラム	: J & W DB-5 (30m x 0.25mm、膜厚 0.25 μm)
カラム温度	: 50 (1.5min) - 30 /min - 150 - 5 /min - 270
キャリアーガス	: He 1mL/min (Const. Flow)
インターフェース温度	: 270
注入温度	: Splitless (Purge On Time: 1min)
モニターイオン	: NP 231 (定量イオン), 203, 217, 245 t-Butyl, t-Pentyl, t-Octyl 231 (定量イオン), 203 n-Pentyl 203 (定量イオン), 260 n-Hexyl 203 (定量イオン), 274 n-Heptyl 203 (定量イオン), 288 BPA 405 (定量イオン), 420 内部標準(フルオレン-d ₁₀), 176 内部標準(フェナンスレン-d ₁₀), 188

料水 250 mL を約 10 mL/min で通水し前報のとおり操作を行った。

9月以降の試料については、500 mL を用いて懸濁物質（以下「SS」と略）量の少ない試料水はろ過をせずに、SS量の多い試料水は予めガラス繊維ろ紙（GF/C,F）によるろ過を行い、SSとろ液を別々に抽出を行った。ろ過は、SSの量に応じてGF/Cのみ、GF/F,Cの2枚重ねでろ過を行った。ろ液については、コンディショニングした Sep-Pak Plus tC₁₈ カートリッジに塩酸(1+11)で pH 3.5 前後に調整し約 10 mL/min で流し、その後精製水で洗浄し、遠心分離による脱水(3,000 rpm, 10 min)を行い、ジクロロメタン 4 mL、次いでヘキサン 4 mLで吸着物質を溶出し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素ガスを吹き付けて約 1 mL まで濃縮を行った。ろ紙については、スピッツ管にろ紙を取り、塩酸(1+11)を1滴、アセトン 0.5 mL、ジクロロメタン 6 mL、ヘキサン 2 mL を加え、超音波洗浄機を用いて 10 分間、3 回 30 分間の抽出を行なった。その後、無水硫酸ナトリウムで脱水後、窒素ガスを吹き付けて約 1 mLまで濃縮を行った。両液を合わせ、再度窒素ガスを吹き付けて約 0.3 mL まで濃縮を行い、その後 MBTFA 100 μL を加え密栓し 80 、80 分間加熱し誘導体化を行った後、ヘキサンと少量のアセトンで 1 mL にメスアップ後、内部標準溶液(フルオレン-d₁₀、フェナンスレン-d₁₀ 0.1 mg/mL) 10

μL を添加し、その 1 μL を GC/MS に注入した。

サンプリングを行った試料は、速やかに分析を行った。速やかに行えない場合は、溶出、脱水までの操作を、サンプリング当日に行い、冷蔵庫に保存して、後日分析を行った。

2-2-3. 底質試料の前処理

平成8年度化学物質分析法開発調査報告書³⁾のNPなどの底質試料の分析に示されている、水蒸気蒸留により処理を行い水試料と同様に前処理を行った。水蒸気蒸留では、BPAは流出してこないで検討を行わなかった。

底質試料は、サンプリング後、処理まで冷暗所に保存をし、出来るだけ早く水蒸気蒸留、前処理、分析を行った。

2-3. 調査地点

図1に示したとおり三重県北部の員弁川、朝明川、海蔵川、三滝川、大井の川、鈴鹿川、金沢川の7河川を調査対象とし、毎月調査を行った。大井の川(天白川)については、下流で合流している雨池川、鹿化川を含め上流から下流について13地点、2ヶ月に1度の調査を行った。7河川については、河川につき1~3カ所、年3回の河川底質調査も行った。

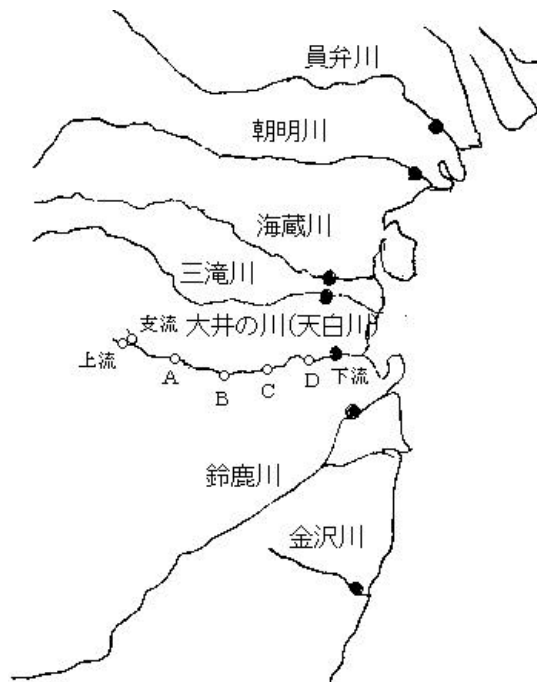


図1 調査河川と採水地点

2 - 4 . アルキルフェノール類の分解性について

River Die-away法⁴⁾に準じた方法によりアルキルフェノール類の分解性について検討を行った。2Lの共栓付き三角フラスコに、蒸留水、河川水、および海水を2L取り、NPとBPA、他のアルキルフェノール類の二つのグループに分けて添加用標準液(約100 mg/mL アセトン溶液) 0.1 ml を添加し試験溶液とした。

初期濃度は、それぞれのフラスコから250 ml を分取し、前処理に示す方法により、物質の濃度を測定し0日目の値とした。フラスコは試験室内に静置し、適時フラスコより250 ml を分取、物質の濃度を測定し経時変化を求めた。

なお、試験期間は、河川水については、9月28日から4週間、海水については、10月5日から4週間とした。

2 - 5 . アルキルフェノール類の懸濁物質への吸着に関する検討

河川底質から、ノニルフェノールを始めとするアルキルフェノール類が検出されたので、堆積機構を考えるために、河川水に標準を添加し懸濁物質に吸着した量、水相濃度の測定、検討を行った。

2 L の共栓付き三角フラスコ2個に、金沢川の水

を2L取り、混合添加用標準液1mL(約10 µg/mL アセトン溶液)を加え試験溶液とし、攪拌を行い0、2、6、24、48時間後250 mL分取しろ過を行ってろ過水とろ紙上に残った固相(SS中)の物質濃度をそれぞれ測定し存在比の変化を調べた。その後、コニカルピーカー4個に河川水を500 ml分取し3個に添加用標準液(約10 mg/mL) 0.1 mlを加え、1個をブランクとして、攪拌を行い2時間後にろ過しそれぞれの物質量を測定し4河川の懸濁物質への吸着の状態を調べた。

7河川について試料水0.5~2Lについてろ紙上に残ったSSに吸着したアルキルフェノール類の濃度測定を行った。

3 . 結果と考察

3 - 1 . 分析、前処理結果

TFA化したアルキルフェノール類のクロマトグラムを図2に示した。マススペクトルを図3(NP、BPAについては、前報²⁾参照)に示した。NPと同様に203,231の共通イオンがあった。各アルキルフェノールのモニターイオンは、表1に示した。

表2に、蒸留水、ろ過しない河川水、ろ過処理した河川水の回収率を示した。NP、BPAの回収率は、前報に比べて少し悪かった。他のアルキルフェノールについては、蒸留水、ろ過しない河川水では100%前後、ろ過処理した河川水では80%前後あり、SSに吸着しているアルキルフェノール類も十分回収されていると考え今後の検討を行った。

SSが多いと回収率が低いなどの相関はなかった。

表3に、底質からのアルキルフェノールの回収率を示した。蒸留水からは良好に回収されたが、実試料からはNPの回収率がよくなく、パラツキもあった。原因としては、底質試料中のNPの不均一、試料への吸着、流出が遅いことによる加熱中の分解などが考えられる。

3 - 2 . 調査結果

3 - 2 - 1 . 河川水の調査結果

三重県北部の7河川について行った15回の結果(一部前報と重複)を、表4-1,2に示した。微量であるが今回対象としたアルキルフェノール類が検出された。図4にNP、BPAの月変化を示した。年間を通じて頻度多く検出されNP、BPAの両物

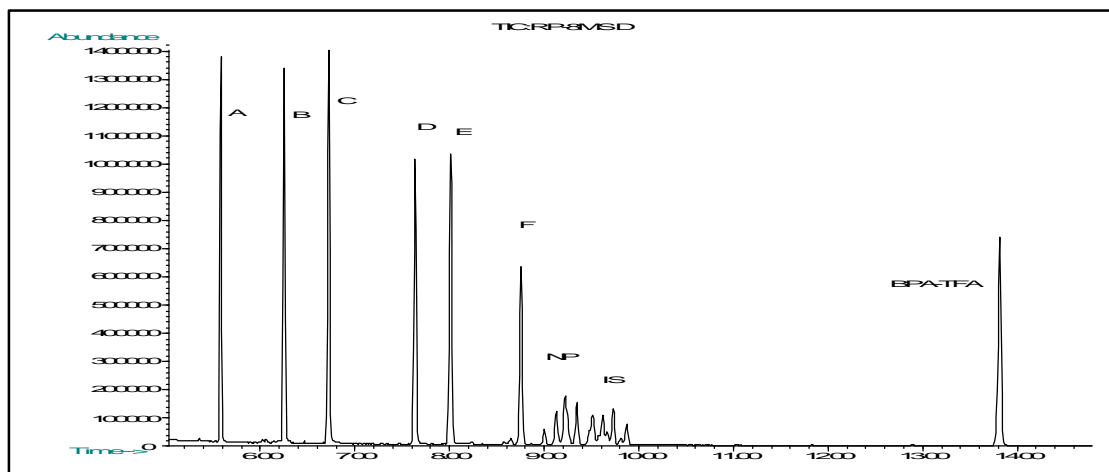
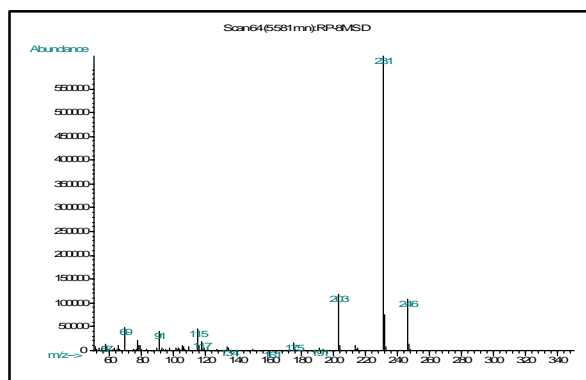
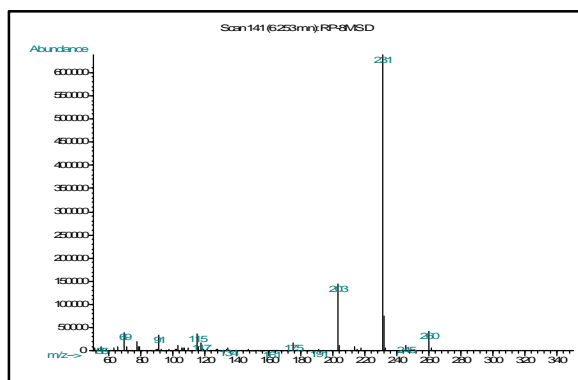


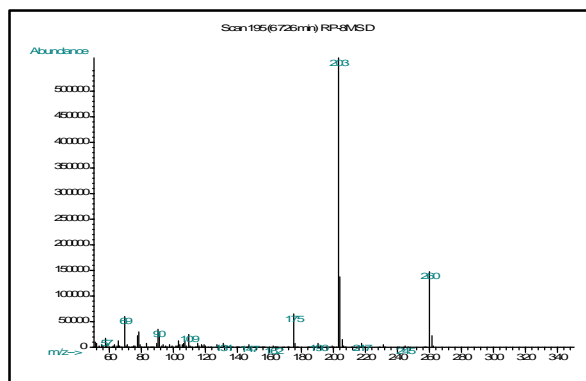
図2 TFA化したアルキルフェノール類のクロマトグラム (TIC Scan)



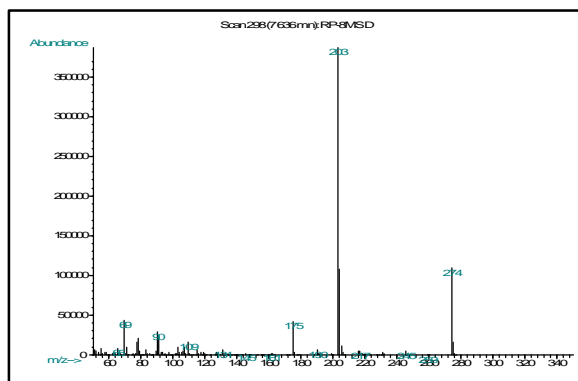
A 4-tert-ブチルフェノール



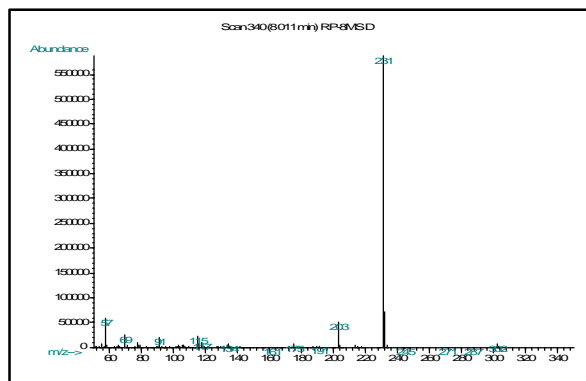
B 4-tert-ヘプチルフェノール



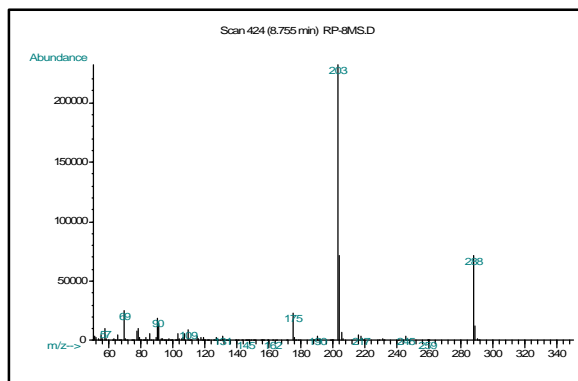
C 4-n-ヘプチルフェノール



D 4-n-ヘキシルフェノール



E 4-tert-オクチルフェノール



F 4-n-ヘプチルフェノール

図3 TFA化したアルキルフェノール類のマスペクトル

表2 蒸留水、河川水中からのアルキルフェノールの回収率

	3回蒸留水		三滝川		河川水濃度+懸濁物質濃度					回収率	
	回収率	CV	回収率	CV	三滝川	海蔵川	大井の川 1	大井の川 2	金沢川	平均回収率	CV
検体数	3		7		3	3	3	3	2		
t-Butyl	121	3.8	114	6.6	112	93	79	95	58	87	23
t-Pentyl	119	2.7	103	3.7	102	89	72	94	73	86	15
n-Pentyl	115	2.7	100	3.6	98	91	74	89	80	86	11
n-Hexyl	109	2.2	97	4.1	89	87	70	80	78	81	9.5
t-Octyl	98	1.9	85	4.6	65	77	60	58	77	68	14
n-Heptyl	104	2.4	90	4.7	86	79	57	79	86	78	15
NP (avg n=5)	81	4.8	72	4.2	72	70	49	63	73	66	15
BPA	74	5.1	66	15	61	81	46	54	110	70	36
NP-1	82	3.3	72	3.8	69	67	48	61	70	63	15
NP-2	81	5.2	71	2.6	70	68	50	63	71	64	13
NP-3	79	7.1	71	4.2	70	67	47	62	69	63	15
NP-4	84	6.1	82	7.5	81	79	51	68	87	73	19
NP-5	81	4.3	71	5.3	71	69	48	62	70	64	15
SS(mg/L)			6		7	2	12	34	28		

(単位 %)

表3 底質からのアルキルフェノール類の回収率

	3回蒸留水		海蔵川の底質	
	回収率	CV	回収率	CV
t-Butyl	90	2.3	73	4.2
t-Pentyl	97	3.4	74	2.6
n-Pentyl	96	6.2	73	2.4
n-Hexyl	94	6.9	70	1.7
t-Octyl	91	7.1	65	3.8
n-Heptyl	90	5.8	60	7.0
NP (avg n=5)	90	4.5	63	20
NP-1	91	4.2	64	20
NP-2	89	4.5	58	19
NP-3	89	4.5	57	19
NP-4	95	4.8	77	21
NP-5	86	4.2	57	19

(単位 %)

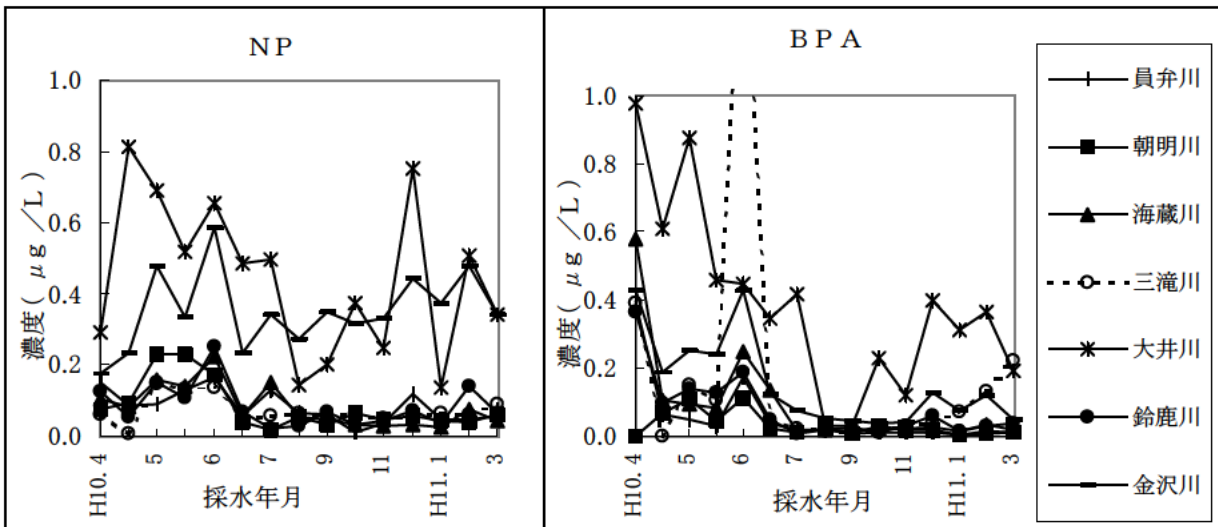


図4 三重県北部7河川 NP、BPAの月変化

表4-1 三重県北部7河川のアルキルフェノール類測定結果

員弁川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.019	nd	0.014	0.073	0.017	nd	nd
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.014	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	0.011	nd	0.013	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	0.021	nd	0.013	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	0.043	nd	0.019	nd	nd	0.006	nd	nd	0.011
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	0.030	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.15	0.086	0.090	0.13	0.16	0.058	0.13	0.063	0.060	nd	nd	0.12	0.048	0.046	0.058
BPA	0.39	0.063	0.050	nd	0.17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP-1	-	-	-	0.14	0.15	0.073	0.12	0.076	0.071	nd	nd	0.14	0.056	0.057	0.063
NP-2	-	-	-	-	0.17	0.045	0.14	0.062	0.071	nd	nd	0.11	0.042	0.041	0.072
NP-3	-	-	-	0.12	0.14	0.052	0.13	0.059	0.051	nd	nd	0.11	0.040	0.034	0.043
NP-4	-	-	-	-	0.17	0.059	0.12	0.055	0.057	nd	nd	0.13	0.060	0.060	0.060
NP-5	-	-	-	0.13	0.19	0.060	0.13	0.063	0.050	nd	nd	0.10	0.042	0.038	0.053

(単位 μg/L)

朝明川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	0.021	nd	0.078	0.018	0.019	nd	0.016	nd	0.005
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	nd	0.005	nd	0.008	nd	0.004	nd	nd	nd
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.077	0.093	0.232	0.229	0.17	0.040	nd	0.053	nd	0.064	0.046	0.057	0.043	nd	0.060
BPA	0.000	0.067	0.108	0.044	0.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP-1	-	-	-	0.245	0.18	0.037	nd	0.063	nd	0.083	0.046	0.064	0.049	nd	0.058
NP-2	-	-	-	0.262	0.19	0.036	nd	0.050	nd	0.073	0.053	0.060	0.036	nd	0.084
NP-3	-	-	-	0.171	0.16	0.035	nd	0.048	nd	0.059	0.026	0.041	0.031	nd	0.039
NP-4	-	-	-	0.269	0.16	0.047	nd	0.054	nd	0.045	0.069	0.079	0.065	nd	0.075
NP-5	-	-	-	0.199	0.18	0.044	nd	0.052	nd	0.058	0.036	0.043	0.032	nd	0.043

(単位 μg/L)

海蔵川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.027	0.020	0.004	0.024	nd	0.050	nd
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.021	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	0.008	nd	0.018	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	0.014	nd	0.016	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	nd	0.006	0.020	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	0.004	nd	0.008	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.105	0.084	0.16	0.14	0.22	0.056	0.15	0.055	0.046	nd	nd	nd	nd	0.075	0.042
BPA	0.579	0.105	0.096	0.083	0.250	0.137	0.015	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP-1	-	-	-	0.10	0.20	0.067	0.18	0.064	0.050	nd	nd	nd	nd	0.078	0.046
NP-2	-	-	-	0.12	0.25	0.049	0.14	0.057	0.060	nd	nd	nd	nd	0.077	0.050
NP-3	-	-	-	0.12	0.19	0.047	0.14	0.046	0.036	nd	nd	nd	nd	0.059	0.033
NP-4	-	-	-	0.22	0.23	0.059	0.13	0.055	0.043	nd	nd	nd	nd	0.097	0.044
NP-5	-	-	-	0.13	0.24	0.059	0.15	0.052	0.038	nd	nd	nd	nd	0.062	0.035

(単位 μg/L)

三滝川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	0.023	0.031	0.033	0.037	0.045	0.071	0.040	0.039	0.058
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.012	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.008	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.006	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	0.007	0.017	0.012	0.006	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.06	nd	0.15	0.13	0.14	0.047	0.058	0.067	0.057	0.063	0.051	0.054	0.063	0.060	0.091
BPA	0.39	0.00	0.15	0.10	1.6	0.044	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.070	0.13	0.22
NP-1	-	-	-	0.14	0.15	0.060	0.069	0.075	0.061	0.080	0.061	0.065	0.067	0.066	0.10
NP-2	-	-	-	0.15	0.14	0.028	0.057	0.055	0.071	0.072	0.050	0.043	0.051	0.041	0.090
NP-3	-	-	-	0.11	0.12	0.036	0.052	0.057	0.046	0.069	0.039	0.043	0.042	0.047	0.074
NP-4	-	-	-	0.14	0.14	0.058	0.055	0.075	0.058	0.035	0.061	0.073	0.098	0.090	0.10
NP-5	-	-	-	0.13	0.14	0.054	0.054	0.070	0.051	0.058	0.046	0.048	0.058	0.055	0.092

(単位 μg/L)

表4-2 三重県北部7河川のアルキルフェノール類測定結果

大井の川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	0.17	0.022	0.042	0.035	0.039	0.11	0.009	0.045	0.051
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	0.004	0.013	0.006	0.007	0.007	0.031	nd	0.018	0.007
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	0.036	0.035	0.033	0.041	0.038	0.067	0.025	0.045	0.045
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.29	0.81	0.69	0.52	0.66	0.49	0.50	0.15	0.20	0.37	0.25	0.75	0.14	0.51	0.34
BPA	0.98	0.61	0.88	0.46	0.45	0.34	0.42	nd	nd	0.23	0.12	0.40	0.31	0.36	0.19
NP-1	-	-	-	0.48	0.70	0.56	0.55	0.14	0.18	0.45	0.24	0.87	0.13	0.64	0.33
NP-2	-	-	-	0.47	0.64	0.53	0.54	0.18	0.27	0.46	0.24	0.80	0.14	0.54	0.36
NP-3	-	-	-	0.44	0.63	0.41	0.45	0.09	0.12	0.33	0.18	0.66	0.09	0.49	0.27
NP-4	-	-	-	0.69	0.65	0.54	0.49	0.21	0.32	0.30	0.42	0.84	0.23	0.43	0.46
NP-5	-	-	-	0.51	0.65	0.40	0.45	0.11	0.11	0.34	0.15	0.59	0.09	0.43	0.28

(単位 $\mu\text{g/L}$)

鈴鹿川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.005	0.030	0.014	0.010	nd	0.034	0.027
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	nd	0.008	0.008	nd	0.008	0.010	nd	0.009	0.009
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.13	0.055	0.15	0.11	0.25	0.069	nd	nd	0.069	nd	nd	0.071	nd	0.14	0.066
BPA	0.37	0.098	0.14	0.13	0.19	0.051	nd	nd	nd	nd	nd	0.060	nd	nd	nd
NP-1	-	-	-	0.10	0.24	0.066	nd	nd	0.065	nd	nd	0.076	nd	0.15	0.073
NP-2	-	-	-	0.10	0.28	0.054	nd	nd	0.10	nd	nd	0.094	nd	0.15	0.090
NP-3	-	-	-	0.10	0.22	0.057	nd	nd	0.040	nd	nd	0.047	nd	0.12	0.049
NP-4	-	-	-	0.12	0.26	0.092	nd	nd	0.093	nd	nd	0.078	nd	0.16	0.062
NP-5	-	-	-	0.12	0.25	0.074	nd	nd	0.043	nd	nd	0.060	nd	0.12	0.056

(単位 $\mu\text{g/L}$)

金沢川	H10.4	5.11	5.28	6.9	6.25	7.7	7.27	8	9	10	11	12	H11.1	2	3
t-Butyl	-	-	-	-	-	-	0.015	0.007	0.032	0.028	0.027	0.017	0.015	0.043	nd
t-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.017	0.022	nd	0.005	nd	0.006	nd
n-Pentyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.016	0.021	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.012	0.015	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	-	-	-	-	0.081	0.068	0.060	0.049	0.043	0.050	0.055	0.053	0.034
n-Heptyl	-	-	-	-	-	-	nd	nd	0.018	0.023	nd	nd	nd	nd	nd
NP(avg n=5)	0.18	0.23	0.48	0.34	0.59	0.23	0.34	0.27	0.35	0.32	0.33	0.44	0.37	0.48	0.34
BPA	0.43	0.19	0.25	0.24	0.43	0.13	0.077	0.054	0.046	nd	0.043	0.13	0.074	0.12	0.050
NP-1	-	-	-	0.33	0.65	0.26	0.37	0.33	0.37	0.39	0.37	0.48	0.40	0.51	0.37
NP-2	-	-	-	0.35	0.59	0.22	0.41	0.26	0.40	0.32	0.30	0.44	0.37	0.46	0.32
NP-3	-	-	-	0.29	0.55	0.17	0.26	0.22	0.25	0.27	0.24	0.33	0.28	0.37	0.27
NP-4	-	-	-	0.39	0.52	0.28	0.38	0.31	0.42	0.28	0.46	0.58	0.53	0.66	0.44
NP-5	-	-	-	0.32	0.62	0.24	0.29	0.26	0.31	0.33	0.29	0.38	0.31	0.39	0.31

(単位 $\mu\text{g/L}$)

表5-1 大井の川、天白川、雨池川のアルキルフェノール類測定結果

	上流(天白川)							支流						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	nd	0.033	nd	0.024	0.070	-	-	0.11	0.15	0.20	0.17	0.18
t-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.042	0.27	nd	nd	0.35	0.098	nd	-	0.15	0.040	nd	0.053	0.12	0.049
BPA	0.16	0.61	nd	nd	0.042	nd	0.84	-	13	1.4	nd	0.15	0.06	0.053
Np-1	0.052	0.24	nd	nd	0.30	0.11	nd	-	0.12	0.037	nd	0.057	0.11	0.047
Np-2	0.051	0.27	nd	nd	0.40	0.10	nd	-	0.16	0.041	nd	0.088	0.11	0.074
Np-3	0.051	0.23	nd	nd	0.29	0.052	nd	-	0.21	0.028	nd	0.028	0.055	0.026
Np-4	0.000	0.28	nd	nd	0.64	0.16	nd	-	0.16	0.051	nd	0.056	0.23	0.058
Np-5	0.054	0.32	nd	nd	0.14	0.065	nd	-	0.10	0.044	nd	0.037	0.087	0.038

(単位 $\mu\text{g/L}$)

	A(天白川 四郷)							B(天白川 笹川)						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	nd	nd	0.027	nd	nd	-	-	nd	-	nd	nd	nd
t-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	-	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	-	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	-	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	-	nd	nd	nd
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	-	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.066	0.30	nd	0.067	0.11	0.069	0.064	0.061	0.28	0.027	-	0.14	0.11	0.081
BPA	1.50	1.99	0.049	nd	0.29	nd	0.19	0.72	1.1	nd	-	nd	nd	0.17
Np-1	0.060	0.29	nd	0.083	0.12	0.084	0.078	0.057	0.27	0.026	-	0.16	0.12	0.090
Np-2	0.057	0.26	nd	0.083	0.13	0.049	0.059	0.058	0.21	0.037	-	0.16	0.10	0.10
Np-3	0.051	0.29	nd	0.058	0.083	0.050	0.057	0.045	0.24	0.019	-	0.10	0.081	0.053
Np-4	0.075	0.33	nd	0.051	0.13	0.11	0.066	0.077	0.37	0.028	-	0.19	0.17	0.099
Np-5	0.089	0.34	nd	0.058	0.084	0.058	0.060	0.066	0.29	0.024	-	0.098	0.093	0.064

(単位 $\mu\text{g/L}$)

	C(天白川 泊)							D(天白川下流 大井の川へ合流前)						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	0.027	0.020
t-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	0.041	0.040	0.045	0.065	0.045
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	0.045	0.065	nd
NP (avg n=5)	0.054	0.14	nd	0.045	0.16	0.15	0.086	0.14	-	0.073	0.081	0.026	0.49	0.39
BPA	0.58	0.81	nd	nd	nd	0.06	0.19	0.17	-	nd	nd	0.045	0.44	0.056
Np-1	0.050	0.14	nd	0.045	0.20	0.16	0.090	0.12	-	0.054	0.049	0.034	0.29	0.31
Np-2	0.047	0.14	nd	0.060	0.17	0.13	0.11	0.18	-	0.12	0.12	0.032	0.58	0.44
Np-3	0.049	0.12	nd	0.045	0.16	0.10	0.064	0.083	-	0.039	0.040	0.020	0.26	0.29
Np-4	0.062	0.13	nd	0.044	0.15	0.23	0.10	0.24	-	0.12	0.16	0.025	1.1	0.66
Np-5	0.061	0.17	nd	0.032	0.14	0.12	0.072	0.088	-	0.036	0.028	0.019	0.16	0.24

(単位 $\mu\text{g/L}$)

	下流(大井川)							雨池川上流(六呂見)						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	nd	nd	0.048	nd	0.050	-	-	nd	0.053	0.034	0.062	0.11
t-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	0.025	0.021	nd	0.049	0.046	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	0.049	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.15	0.56	0.059	0.11	0.22	0.20	0.53	-	0.46	0.082	1.95	0.09	0.16	0.22
BPA	0.24	0.72	0.055	nd	0.11	0.061	0.63	-	1.69	0.56	0.22	0.57	2.31	4.45
Np-1	0.18	0.59	0.063	0.093	0.25	0.21	0.54	-	0.44	0.088	2.65	0.10	0.15	0.24
Np-2	0.18	0.55	0.064	0.15	0.24	0.22	0.61	-	0.51	0.084	1.92	0.10	0.14	0.22
Np-3	0.11	0.60	0.043	0.065	0.16	0.15	0.38	-	0.48	0.072	2.21	0.074	0.12	0.21
Np-4	0.19	0.50	0.077	0.16	0.30	0.26	0.71	-	0.45	0.088	1.14	0.10	0.25	0.24
Np-5	0.11	0.56	0.049	0.058	0.17	0.17	0.41	-	0.44	0.078	1.84	0.074	0.13	0.18

(単位 $\mu\text{g/L}$)

表5-2 大井の川、天白川、雨池川のアルキルフェノール類測定結果

	雨池川中流1 (松泉)							雨池川中流2 (海山道)						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	nd	0.083	0.16	0.059	0.49	-	-	nd	0.052	0.10	0.11	0.37
t-Pentyl	-	-	nd	0.025	0.13	nd	nd	-	-	nd	nd	0.070	0.029	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	0.021
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	-	0.60	0.084	2.16	3.72	0.63	0.26	-	1.1	0.16	0.29	2.1	1.2	0.29
BPA	-	1.44	0.42	0.26	0.56	1.05	1.29	-	1.0	0.15	0.25	0.25	0.97	1.1
Np-1	-	0.60	0.090	2.87	5.27	0.75	0.28	-	1.1	0.18	0.35	2.7	1.6	0.36
Np-2	-	0.63	0.098	2.40	3.96	0.71	0.31	-	0.98	0.17	0.30	2.4	1.4	0.27
Np-3	-	0.59	0.073	2.43	3.93	0.62	0.22	-	0.90	0.14	0.28	2.1	1.3	0.27
Np-4	-	0.55	0.085	1.10	2.07	0.52	0.24	-	1.4	0.17	0.25	1.4	0.81	0.29
Np-5	-	0.62	0.076	2.01	3.39	0.56	0.24	-	1.0	0.15	0.30	1.8	1.1	0.27

(単位 $\mu\text{g/L}$)

	雨池川支流 (中流2の下流で合流)							雨池川下流 (大井の川へ合流前)						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	0.047	0.048	0.057	0.060	nd	-	-	0.059	0.039	0.11	0.13	0.18
t-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	0.04	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	nd	0.04	0.04
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	nd	nd	0.04	nd
NP (avg n=5)	-	0.35	0.079	0.21	0.35	0.32	0.30	0.20	0.51	0.20	0.64	2.0	0.70	0.44
BPA	-	0.53	nd	0.071	0.12	0.13	0.21	1.9	1.2	0.13	0.12	0.45	0.36	0.88
Np-1	-	0.28	0.083	0.26	0.38	0.35	0.35	0.23	0.48	0.24	0.84	2.3	0.86	0.43
Np-2	-	0.34	0.068	0.18	0.31	0.31	0.24	0.22	0.48	0.21	0.66	2.0	0.78	0.70
Np-3	-	0.33	0.057	0.19	0.30	0.27	0.26	0.17	0.43	0.17	0.60	1.4	0.64	0.33
Np-4	-	0.38	0.12	0.20	0.48	0.37	0.36	0.19	0.60	0.22	0.52	2.8	0.63	0.38
Np-5	-	0.41	0.068	0.23	0.30	0.30	0.30	0.19	0.53	0.17	0.56	1.3	0.61	0.36

(単位 $\mu\text{g/L}$)

	鹿化川下流 (大井の川へ合流前)							三滝川の支流						
	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3	H10.5	6	7	9	11	H11.1	3
t-Butyl	-	-	nd	nd	0.058	0.093	nd	-	-	-	0.13	0.18	0.21	0.12
t-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	-	-	0.024	nd	0.026	0.041	0.076	-	-	-	nd	nd	nd	nd
n-Heptyl	-	-	nd	nd	nd	0.04	nd	-	-	-	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.098	-	0.13	0.12	0.42	0.69	0.54	-	-	-	nd	0.51	0.16	0.42
BPA	0.22	-	nd	nd	0.16	0.43	0.090	-	-	-	nd	nd	1.3	0.93
Np-1	0.097	-	0.15	0.14	0.42	0.81	0.60	-	-	-	nd	0.61	0.17	0.44
Np-2	0.093	-	0.14	0.13	0.37	0.79	0.51	-	-	-	nd	0.52	0.15	0.40
Np-3	0.070	-	0.11	0.084	0.29	0.63	0.51	-	-	-	nd	0.50	0.11	0.38
Np-4	0.13	-	0.16	0.18	0.73	0.64	0.57	-	-	-	nd	0.42	0.25	0.48
Np-5	0.094	-	0.11	0.089	0.28	0.58	0.51	-	-	-	nd	0.51	0.12	0.43

(単位 $\mu\text{g/L}$)

表6 北部7河川底質中のアルキルフェノール濃度

	員弁川				朝明川			海蔵川				
	町屋大橋		町屋橋		朝明大橋	朝明橋		海蔵橋			三重橋	
	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 11	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 11	H11. 2
t-Butyl	0.00029	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00036	nd	nd	nd	nd
t-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.00011	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	0.00081	0.00029	0.0019	nd	nd	0.000087	0.0012	0.0020	0.0030	0.021	0.0012	0.0051
n-Heptyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.022	0.0053	0.049	0.0013	nd	0.0070	0.046	0.082	0.088	0.36	0.080	0.68
NP-1	0.025	0.0061	0.061	0.0008	nd	0.0067	0.044	0.087	0.089	0.40	0.090	0.75
NP-2	0.023	0.0056	0.049	0.0010	nd	0.0065	0.048	0.082	0.088	0.34	0.075	0.60
NP-3	0.029	0.0065	0.045	0.0010	nd	0.0041	0.029	0.063	0.060	0.30	0.079	0.59
NP-4	0.013	0.0041	0.045	0.0033	nd	0.012	0.084	0.102	0.13	0.42	0.074	0.75
NP-5	0.019	0.0044	0.045	0.0006	nd	0.0054	0.027	0.075	0.077	0.33	0.082	0.70
水分率 (%)	18	25	54	22	21	44	45	55	45	84	29	48
強熱減量 (%)		2.9	7.4	1.2		1.8	3.4		2.2	7.6	2.8	5.7
検出限界 NP	0.00090-0.0013				0.00068-0.0012			0.00096-0.0019				
etc	0.000090-0.00013				0.000068-0.00012			0.000096-0.00019				

(単位 $\mu\text{g/g. dry}$)

	三滝川				大井の川									
	四日市橋		大正橋		大井の川橋			下流			天白下流		鹿化川下流	
	H10. 7	H11. 2	H10. 11	H11. 2	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 11	H11. 2		
t-Butyl	nd	0.00032	nd	0.00013	nd	0.00019	0.0017	nd	0.00089	0.00060	0.00092	nd		
t-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	0.00026	nd	nd	0.0011	0.00028	0.00064	nd		
n-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
n-Hexyl	nd	0.00011	nd	0.00013	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
t-Octyl	0.00010	0.0021	0.0023	0.0014	0.25	0.055	0.060	0.016	0.070	0.030	0.052	0.015		
n-Heptyl	nd	0.00034	nd	0.00014	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
NP (avg n=5)	0.0049	0.065	0.087	0.032	2.3	0.43	0.56	0.18	0.61	0.43	0.64	0.42		
NP-1	0.0051	0.076	0.112	0.042	2.7	0.48	0.65	0.19	0.64	0.50	0.77	0.50		
NP-2	0.0051	0.057	0.086	0.030	2.2	0.41	0.51	0.19	0.67	0.42	0.63	0.41		
NP-3	0.0043	0.048	0.092	0.028	1.9	0.41	0.53	0.12	0.51	0.36	0.65	0.37		
NP-4	0.0057	0.075	0.066	0.032	2.3	0.42	0.55	0.23	0.71	0.49	0.60	0.45		
NP-5	0.0045	0.067	0.081	0.027	2.2	0.44	0.55	0.17	0.50	0.36	0.57	0.36		
水分率 (%)	23	70	37	49	74	28	38	31	59	55	52	47		
強熱減量 (%)		5.0	3.8	5.3		1.8	3.3		6.2	8.5	5.5	4.7		
検出限界 NP	0.00057-0.0020				0.00069-0.0058									
etc	0.000057-0.00020				0.000069-0.00058									

(単位 $\mu\text{g/g. dry}$)

	鈴鹿川					金沢川				
	河合橋			磯津橋		千代崎			千代崎上流	
	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 7	H10. 11	H10. 7	H10. 11	H11. 2	H10. 11	H11. 2
t-Butyl	0.00070	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Pentyl	nd	nd	nd	nd	0.00012	nd	0.00034	nd	0.00015	nd
n-Pentyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	0.00018	0.00072	0.0020	0.0024	0.00064	0.11	0.14	0.032	0.031	0.020
n-Heptyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.0048	0.020	0.034	0.049	0.014	8.5	2.6	1.2	0.65	0.62
NP-1	0.0052	0.022	0.043	0.059	0.014	10.3	3.2	1.4	0.79	0.74
NP-2	0.0050	0.019	0.028	0.044	0.015	7.8	2.6	1.0	0.61	0.58
NP-3	0.0041	0.017	0.023	0.048	0.014	7.7	2.5	0.91	0.64	0.55
NP-4	0.0054	0.024	0.040	0.037	0.017	8.2	2.2	1.3	0.57	0.63
NP-5	0.0041	0.019	0.034	0.055	0.012	8.5	2.5	1.1	0.63	0.62
水分率 (%)	31	32	31	37	53	66	71	55	34	72
強熱減量 (%)			2.1	4.6	6.0		13	11	2.6	15
検出限界 NP	0.00073-0.0013					0.00083-0.011				
etc	0.000073-0.00013					0.000083-0.0011				

(単位 $\mu\text{g/g. dry}$)

質は、夏場にやや濃度が低くなる傾向にあった。今回の調査では、BPAについて三滝川において1.6 µg/Lと高い時があった。この日は、川が降雨により増水した状況にあり、平常時とは違った状態にあり流れ込んできたためと思われる。今後、発生源因、流出過程などの追求を行いたい（発生源に近いと思われる支流の調査を9月から行った。表5-2の三滝川の支流を参照、本流に比べBPAが、高い傾向にあった）。

NP, BPAの濃度が、7河川の中で高い大井の川について本川と雨池川のアルキルフェノール類、BPAの濃度分布について検討を行った。大井の川（天白川）の特徴は、最上流部に、廃棄物処理場などが位置し（上流部の採水地点で電導度が2,000 µS/cmある）下流に行くに従って家庭排水が多く流入する河川である。雨池川は、工場付近を流れ水温が他の河川より年間通じて5ほど高く温排水の影響を受けている。結果（一部前報と重複）を、表5-1,2に示した。濃度変化の大きかったNP, BPAについて検討を行ってみた。天白川のBPAは、図5に示すように、5,6,7月において支流の影響を受けて上流が高く下流に行くに従って濃度が低くなっていった。9月以降は、支流からの流出は少なくなり影響はなかった。雨池川では、図6に示したように、BPAは六呂見地域（雨池川上流）からの影響が大きく、NPは複数の地域からの影響を受けていると考えられる。図7に見られるように、両河川とも夏場にBPAが低くなる傾向にあった。NPは、下水処理場の下流、排水において濃度の高い^{5,6)}ことが知られている。今回の調査では、下水処理場の下に位置する天白川下流のNPはあまり高くなく、工場排水の影響の受ける雨池川の採水地点のほうが、高かった。これは、下水処理場に流入する排水の種類が違うためだと思われる。

今回の調査では、全国調査に比べて天白川支流のBPAが13 µg/Lの様に発生源に近い場合に、高い以外は、対象物質の濃度範囲は、全国調査と同レベルであった。

3-2-2. 河川底質の調査結果

表6に、底質中のアルキルフェノール類の濃度を示した。各河川の底質からNPを始めとするアルキルフェノールが検出された。NP、t-Octylが高頻

度に検出された。この2物質について名古屋市市内の河川底質の結果⁶⁾と比べた。NPは名古屋市市内の底質濃度と同程度か、低めであった。t-Octylについては、低めであった。これは、調査河川水濃度が、名古屋市内河川に比べて、NPでは同程度なのに対してt-Octylは、低濃度であるので、堆積がすくないためと思われる。

3-3 分解性の結果について

分解性試験により得られた蒸留水、河川水、海水中の分解性（残存率）の経日変化を図8-1,2,3に示した。分解曲線から求めた半減期を表7に示した。今回の試験の分解の傾向は、n-Heptyl, n-Hexyl, n-Pentylが早くBPA, NPが中程度t-Octyl, t-Pentyl, t-Butylが遅かった。NP, BPAのプラスチックからは、痕跡程度のt-Butyl, t-Pentyl, t-OctylなどのNPより側鎖の短いアルキルフェノールが検出されたが、今回の試験には影響の無い濃度であった。今回の結果は、一般に知られるように、側鎖が短く、分岐がある物質ほど分解が遅かった。

n-Heptyl, n-Hexyl, n-Pentylは、半日程度で分解するため採水後速やかな前処理が必要である。速やかに前処理が出来ない時は、奥村ら⁷⁾が示すようにアスコルビン酸の添加、冷暗所保存などの必要があると思われる。

3-4. 懸濁物質への吸着について

図9-1,2に、NPとn-Heptylの水、SS中の存在量の経時変化を示した。NPは、添加直後から終了まで分解も少なく、分配率（%、SS中の量 / (SS、水中の量) × 100）もほぼ一定であった。

一方n-Heptylについては、6時間以上では分解の影響を受け、検討には向かないことがわかった。

n-Heptylは、分解試験において一番早く分解したので他のアルキルフェノールについても、6時間以内であれば大丈夫であることが予想される。分配率が、攪拌時間の影響をあまり受けないこと、ろ過、前処理の操作を、当日中に行いたいことなどから攪拌を2時間として行った。

表8にアルキルフェノール類の分配率を、図10にNP、t-Octylの分配率とSS濃度の関係を示した。SS濃度と分配率の間に相関があること、アルキルフェノール類の側鎖が大きくなると分配率が高

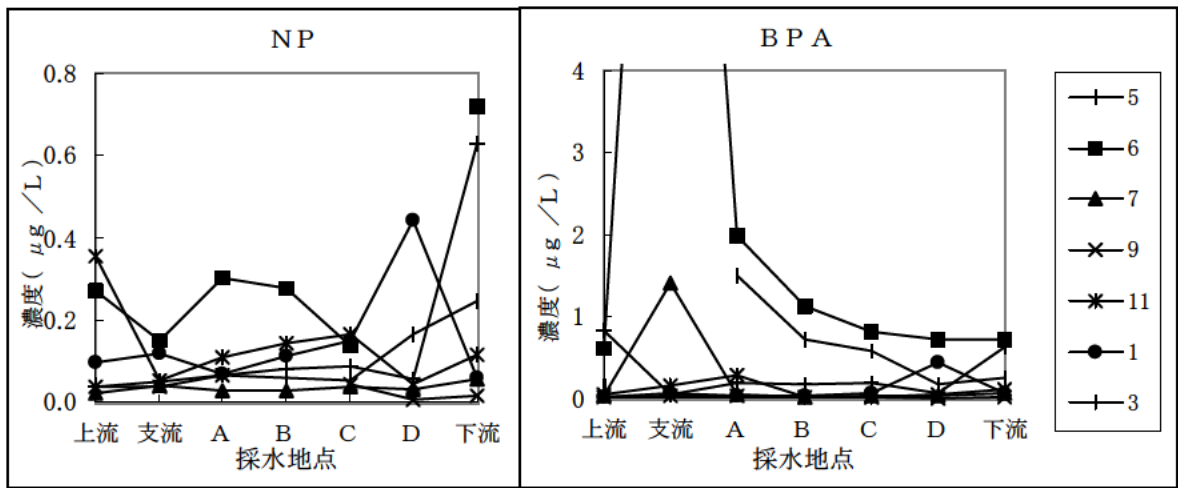


図5 天白川のNP、BPAの濃度分布

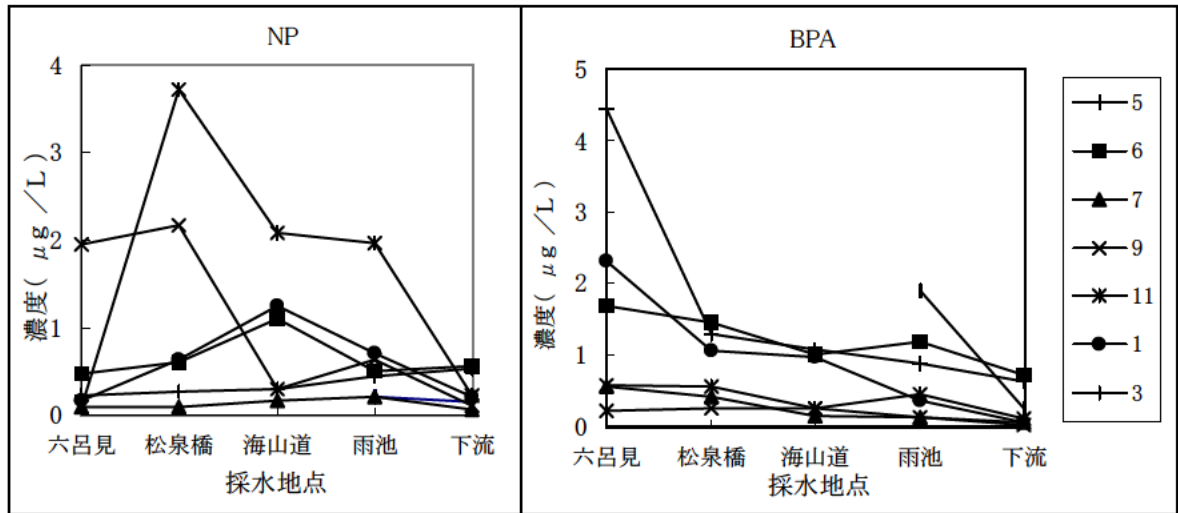


図6 雨池川のNP、BPAの濃度分布

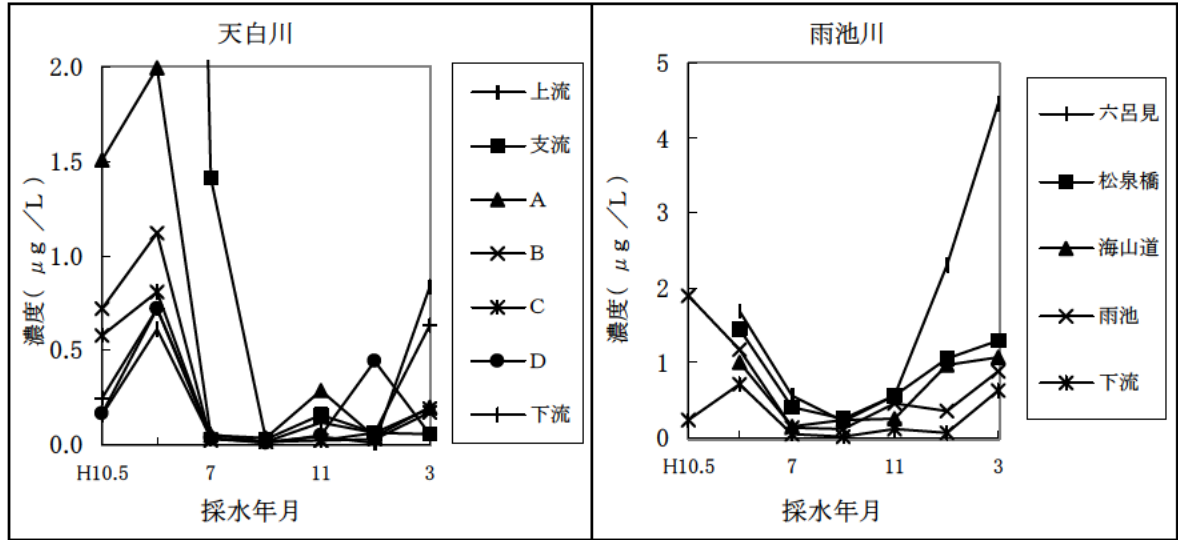


図7 BPAの天白川、雨池川の地点別経月変化

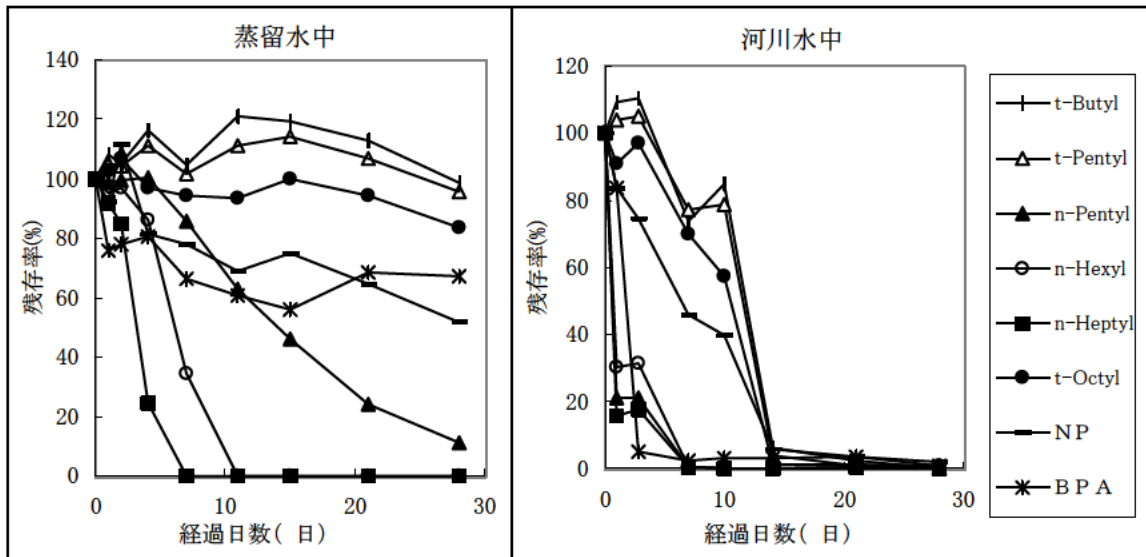


図8-1 蒸留水中の分解曲線

図8-2 河川水中の分解曲線

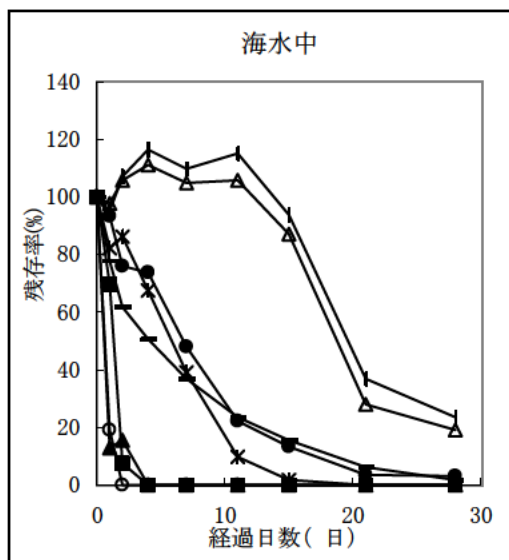


図8-3 海水中の分解曲線

表7 分解試験結果 初期濃度と半減期

	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	蒸留水中 (日)	河川水中 (日)	海水中 (日)
t-Butyl	4.3	no	11	23
t-Pentyl	4.9	no	10	31
n-Pentyl	5.1	14	0.6	0.6
n-Hexyl	4.5	7.0	0.7	0.6
t-Octyl	4.6	no	9.2	7.0
n-Heptyl	4.4	5.0	0.6	1.2
NP	6.6	no	6.5	3.6
BPA	7.4	no	1.7	8.6
NP	13	-	-	4.7
BPA	15	-	-	4.7

no: 分解試験中にほとんど分解しなかったもの

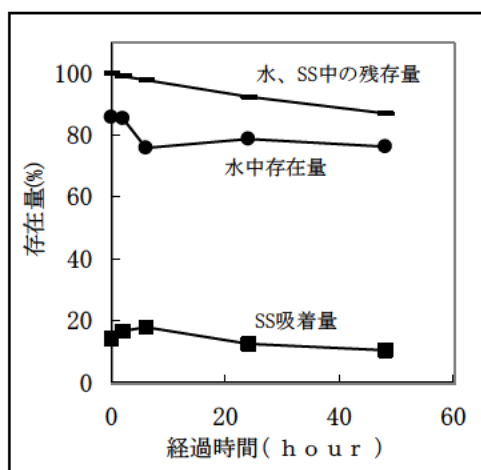


図9-1 NPの水、SS中の存在量変化

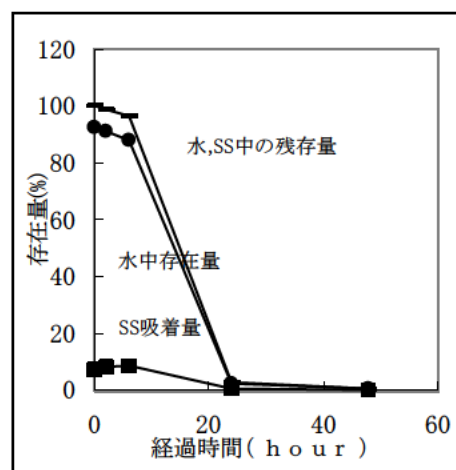


図9-2 n-Heptylの水、SS中の存在量変化

表 8 アルキルフェノール類の分配率

	分配率 (SS/(SS+Water) × 100)				
	三滝川	海蔵川	大井の川 1	大井の川 2	金沢川
SS(mg/L)	2	7	12	34	28
t-Butyl	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
t-Pentyl	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1
n-Pentyl	0.0	0.0	0.2	0.5	0.4
n-Hexyl	0.3	0.2	0.7	1.6	1.9
t-Octyl	0.8	1.0	1.9	3.2	4.2
n-Heptyl	1.0	1.0	3.2	6.3	8.2
NP (avg n=5)	2.7	3.0	7.9	13	16
BPA	0.1	0.1	0.2	0.3	0.7
NP-1	3.0	3.4	8.6	14	18
NP-2	3.0	3.2	7.9	14	16
NP-3	2.6	3.1	8.3	13	17
NP-4	2.6	2.4	6.9	12	14
NP-5	2.6	2.9	8.3	14	18

(単位 %)

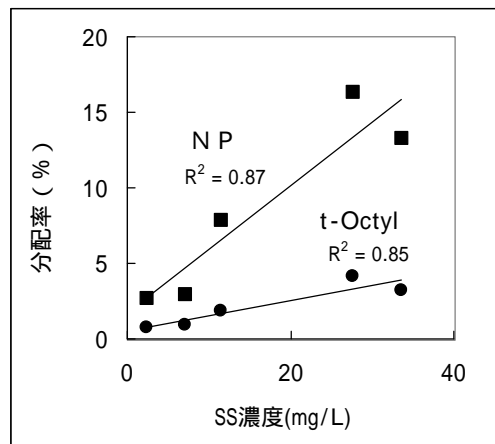


図 10 NP、t-Octylの分配率とSS濃度の関係

表 9 河川水中、懸濁物質中(SS)のアルキルフェノール類の濃度と分配率

	大井の川			金沢川			懸濁物質中(SS)				
	Water	SS	分配率	Water	SS	分配率	員弁川	朝明川	海蔵川	三滝川	鈴鹿川
SS(mg/L)		20			20		2	3	13	16	4
t-Butyl	0.18	nd	-	0.012	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
t-Pentyl	0.081	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Pentyl	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
n-Hexyl	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
t-Octyl	0.018	0.006	24	0.036	0.004	10	nd	nd	nd	nd	nd
n-Heptyl	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
NP (avg n=5)	0.86	0.18	17	0.31	0.13	30	nd	nd	nd	nd	nd
BPA	0.07	nd	-	nd	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
NP-1	1.1	0.24	18	0.36	0.17	32	nd	nd	nd	nd	nd
NP-2	1.0	0.19	16	0.31	0.11	27	nd	nd	nd	nd	nd
NP-3	0.79	0.18	18	0.23	0.11	33	nd	nd	nd	nd	nd
NP-4	0.65	0.13	17	0.38	0.14	27	nd	nd	nd	nd	nd
NP-5	0.75	0.16	18	0.29	0.13	30	nd	nd	nd	nd	nd

(単位 Water : μg/L SS : μg/SS(L) 分配率 : %)

くなる傾向があった。SS 濃度が、高くなると分配率も高くなるのは、どの河川でも同じ SS 量に対して、吸着量が同じためである。これは、SS が河川の中で堆積、流下を繰り返していくうちに一樣なものになっていき河川により吸着力の差がなくなるためだと思われる。

表9に河川 SS 中のアルキルフェノール類の濃度と分配率を示した。大井の川、金沢川の SS 中から NP、t-Octyl が検出された。他の 5 河川では検出されなかった。河川水中の NP が、最大 30 % SS 中に存在していることがわかった。これらの結果から、SS 濃度の高い河川では、SS に吸着しているアルキルフェノール類の量も無視できないことがわかった。

NP、t-Octyl の河川底質、SS 中濃度の比較を行うと、両物質とも SS 中濃度が底質の 1 万倍前後あり、河川水中の物質が、SS に吸着され底質に堆積していていると思われる。

4. まとめ

平成 10 年度に三重県北部の河川において、NP などのアルキルフェノール類と BPA を対象に調査および検討を行った結果、下記のような知見を得た。

(1) 対象とした、河川水の調査地点からすべてから、微量ではあるが、BPA と NP を始め数種類のアルキルフェノール類が検出された。濃度は、全国調査の結果と同程度であった。河川水中の BPA、NP などは、夏場に検出濃度が低くなる傾向があった。

(2) 対象とした 7 河川の底質から、NP などのアルキルフェノール類が検出された。名古屋市市内の河川と比べてみると、同程度か低めであった。

(3) River Die-away 法に準じた方法で、アルキルフェノール類、BPA 分解試験を行った。分解速度に差はあるが、河川水中では、各物質とも 2 週間経過後残存率が 5 % 以下になり、分解性はよかった。分解性は、河川水、海水、蒸留水の順によかった。

(4) アルキルフェノール類の SS の吸着には、河

川による差がなく、河川水中濃度にもよるが、SS が多くなると SS に存在する割合が高くなることがわかった。

今回の調査は、外因性内分泌攪乱物質化学物質調査暫定マニュアル¹⁾などで、アルキルフェノール類とビスフェノール A の同時分析法を示される前に、三重県北部河川の濃度レベルがどのくらいかを、把握するために行った。今後は、公定法に示された方法で調査、検討を行っていきたい。

今回の調査でアルキルフェノール類は、水中から、SS、底質へ移行して行くことがわかった。今後は、底質中で分解や再溶出等の調査、検討をおこなうとともに、今後は BPA についても、分析法を検討し調査をおこなって行きたい。

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課、外因性内分泌攪乱化学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
- 2) 佐来栄治、早川修二、市岡高男、加藤進、河川水中のノニルフェノール、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)
- 3) 環境庁環境保健部環境保健課：平成 8 年度 化学物質分析法開発報告書、58-77
- 4) Victor W.S., Quentin E.T., Environmental Science & Technology, 14(6), 705-709(1980)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 奥村為男、西川嘉範、環境庁環境保健部環境安全課、第16回環境科学セミナー プログラム・講演要旨集(分科会)、118-138
- 8) 古武家善成、兵庫県内都市河川水中のノニルフェノールの分布と出現特性、第33回日本水環境学会年会講演集、5(1999)