黒瀬川のノニルフェノール, ビスフェノール A の濃度変動と排出源の推定

米丸紫陽子, 吉田 操, 櫻井 直樹

広島大学総合科学部自然環境科学講座 (〒739-8521 広島県東広島市鏡山1-7-1)

[平成16年3月19日受理]

Variation of Nonylphenol and Bisphenol A in Kurose River and their Possible Sources

Shoko YONEMARU, Misao YOSHIDA and Naoki SAKURAI

Department of Natural Environmental Sciences, Faculty
of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University
(1-7-1 Kagamiyama, Higashihiroshima, Hiroshima 739-8521)

[Received March 19, 2004]

Summary

Changes in nonylphenol (NP) and bisphenol A (BPA) level in Kurose River were determined and their possible sources were discussed. NP level decreased after rain fall but returned the original level 2 days after rain fall, while BPA level transiently increased immediately after the rainfall, suggesting that NP is steadily supplied into the river, whereas BPA was accumulated on the surface of structure.

Key words: nonylphenol, bisphenol A, Kurose River, rainfall, paint

1. はじめに

河川の汚染では家庭排水や工場廃水による重金属や有機物汚染が問題視されていたが、近年ではごく微量で生体内のホルモンの分泌を攪乱する内分泌攪乱物質（環境ホルモン）が環境中に存在していることが明らかにされてきた。環境省は2001年8月、ノニルフェノール（以下NP）が、ある一定以上の濃度で魚類のメス化に強い影響を与えていることを世界で初めて確認した¹⁾。生態系に深刻な影響を与える内分泌攪乱物質は湖水、河川、海洋など広い地域に蓄積している。これらの汚染物質の排出源や動向をつかむことは、環境中から汚染物質の排出を低減する上で重要である。

NPは、5種類のプロピレン（ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ）3量体の

混合物から合成される。NPのようなアルキルフェノール（以下AP）類は、非イオン界面活性剤であるアルキルフェノールエトキシレート（以下APEO）の原料として用いられる。国内のAP系界面活性剤の生産量は、2001年で6,491トン（経済産業省調べ）である。この値は、1989年のピーク時より半減している²⁾。AP類の自然界での直接的な発生は知られておらず、全て人為発生源からのものである。日本では主に繊維産業、金属加工業、工業洗浄、クリーニング等から排出され、NPはAPEOの微生物分解によって生じるものと想定されるが³⁾、APEOの排出量に関するデータはない。環境省は、メダカを用い、 $11.6\mu\text{g}/\ell$ をNPの性分化に関する影響の最小作用濃度とした。最大無作用濃度は $6.08\mu\text{g}/\ell$ となり、予測無影響濃度は最大無作用濃度に安全係数1/10を

乗じた $0.608\mu\text{g}/\ell$ とした。

ビスフェノール A (以下 BPA) はプラスチックのポリカーボネートとエポキシ樹脂の合成原料である。BPA の生産量の70%がポリカーボネートに、25%がエポキシ樹脂に用いられている。国内の BPA の生産量は、2000年で約40万トン (経済産業省調べ) から2001年には49万トンと増加している⁹⁾。

黒瀬川は並滝寺池を源流とし、東広島市中心部を通り、瀬戸内海へ流れる全長30数キロメートルの川である。この黒瀬川の汚染は、近年極めて深刻となっている。BOD や COD の値は、それぞれ $3.9\text{mg}/\ell$ と $5.1\text{mg}/\ell$ である (平成11年度)⁹⁾。BOD の平均値による全国の河川の水質状況は、D 類型 ($8\text{mg}/\ell$ 以下) を超えるものがなくなり、平均値が最も悪い河川においても C 類型 ($5\text{mg}/\ell$ 以下) に近づいてきた⁹⁾。黒瀬川の値は、B または C 類型となっており、全国でも高い値となっている。平成12年に広島大学で行った黒瀬川の水質調査で、BPA は最高で $0.1\mu\text{g}/\ell$ 程度

だったが、NP が $1.8\mu\text{g}/\ell$ 以上という高濃度で検出された地点があった⁷⁾。

NP は、工業やクリーニング業界で使用されている界面活性剤の原料である APEO の生分解性によって排出されている³⁾。また、BPA は塩ビ管やエポキシ樹脂などに使用されており、それらから溶出してくる⁸⁾。しかし、これらの製品は多様化しており、どの製品からどの程度排出されているのか、断定するのは難しい。

本研究では、黒瀬川の河川水中に存在すると考えられる環境ホルモンのうち、NP と BPA の存在量を正確に測定し、それらの動態から排出源を推察した。

2. 実験方法

2. 1 河川水の採取

黒瀬川の上流から、地点 6, 5, 4, 3, 2, 1a, 1b, 樋ノ詰橋、吾妻子取水口 (図 1) から採水した。地点 6, 3, 2, 1b および樋ノ詰橋は本流の地点として、地点

Fig. 1 Sampling points of Kurose River

5は深堂川, 地点4は中川, 地点1aは古河川と広島大学の排水の混合地点である。東広島市街地は地点5, 4, 3, 2で, 地点1aおよび5より上流は, 畑や水田が多い地域である。内部をあらかじめヘキサンで洗浄した1ℓのガラス瓶の口にアルミホイルをかぶせ, 各地点でまず河川水でガラス瓶を3度洗浄し, その後河川水約1ℓを採取した。採取後, 塩酸1mℓ, アスコルビン酸1gを添加し, 4℃で保存した。

採取日は, 降雨時のサンプリングを除き, 降雨のあった日から3日間を省いた。月別変動として, 2003年2月～2004年1月の間, 毎月1回, 下旬の平日10～15時の間に採取した。曜日変動として, 2002年10月8日(火)～14日(月)の毎日午前9時に吾妻子取水口で採取した。時間変動として, 2002年10月18日午前0時～24時の間, 6時間おきに地点3で採取した。地点3はこれまでの測定で比較的NPが高濃度に検出された地点である。また, 降雨によって田んぼや道路から環境ホルモンが流入してくる可能性を考え, 降雨のあった2003年5月30日から, 6月2日まで数時間おきに地点3で採取した。

2. 2 定量操作

採取した試料水の容量を測定した後, NPとBPAの定量は環境庁水質保全局水質管理課⁹及び広島大学総合科学部紀要⁷⁾の分析方法に準拠して行った。サロゲート物質として4-*n*-NP-2,3,5,6-*d*₄(純度99.2%, 関東化学株式会社)とBPA-*d*₁₆(純度99.9%, 関東化学株式会社)を, 内標準物質としてフェナンスレン-*d*₁₀(純度99%, Aldrich Chem. Co.)を用いた。

試料液1μℓをGC/MSに注入し, 内標準法により定量した。GC/MS分析は, キャピラリカラムDB-5 (0.25mm i. d., 30m, 膜厚0.25μm, J & W Scientific), キャリアガスに高純度ヘリウムガスをを用い流量0.7mℓ/minで行った。注入はスプリットレス法(1.5分), 注入口圧力は35kPa, 注入口温度280℃, カラム温度は60℃で1分保持, 15℃/分で280℃まで昇温, 280℃で5分間保持した。EIエネルギーは70eV, イオン源温度は280℃に設定し, SIMモードで検出した。スプリット比は59で行った。定量イオン及び確認イオンは, NPは177及び163, BPAは269及び284である。なおNPは, 163(3ピーク)と177(4ピーク)に溶出する7つのピーク面積の和で計算した。

2. 3 河川水以外の測定

環境ホルモンの屋外の排出源として, 道路や田んぼなど普段は乾燥している場所を考え, 雨によって河川に流入するのではないかと予測した。そこで, 道路に蓄積している粉塵, アスファルト, 路肩の白線, ガードレールの塗料, 河川底質, 水田土壌の分析を行った。水田土壌以外は広島大学近辺で, 水田土壌は地点1bの上流沿い

で採取した。また, 道路に蓄積している磨耗したタイヤが排出源である可能性も考え, タイヤの分析も行った。

採取した試料を, サロゲート物質の入ったメタノール中で10分間超音波処理した。メタノール溶液を3000rpmで10分間遠心分離を行い上澄み液を濃縮し, ジクロロメタンで分配抽出を行った。エチル化し, フロリジルカートリッジカラム(ジールサイエンス株式会社)を通して精製した後, GC/MSに注入, 定量した。

3. 結果と考察

3. 1 黒瀬川の河川水の環境ホルモン

I 月別変動

黒瀬川の各地点における河川水中のNP及びBPAの月別変動を, 各々図2及び図3に, 便宜的に上流と下流にわけて示す。

NPは地点3において, ほとんどの月で他の地点よりも高い濃度が検出された。この地点3は, 東広島市の中心部であることから, NPの排出源には, 生活排水が関係している可能性が考えられる。10月に地点3より下流の地点1aと樋ノ詰橋で, 最高濃度約10μg/ℓが検出された。樋ノ詰橋で高濃度となったのは, その上流の地点1aの影響であり, 黒瀬川の支流の古河川に原因があると考えられる。上流のNPは, おおむね4, 8, 10, 11月に高い値が検出された。これらの月は, 農作業が盛んに行われていることから, 農作業が影響している可能性が考えられる。また下流のNPも, 4, 5, 11月など, 農作業が盛んな時期に高濃度が検出された。冬季(1, 2, 3月)では上流, 下流ともに低濃度であった。10月を除き, NPは上流の方が下流よりも濃度の高い傾向が認められた。特に8月はその傾向がはっきりしていた。

BPA(図3)は, 上流よりも下流の方で高濃度だった。下流では, 上流よりも2～3倍高濃度で検出される月があり, 地点1aは4, 7, 8, 9月に約2～3μg/ℓ, 地点1bでも5, 8月に最高値の2～3μg/ℓが検出された。支流の古河川(1a)で, NPは低濃度だがBPAは高濃度の月が多く見られたことから, 黒瀬川のBPAは本流以外に古河川の寄与が大きいことが示唆された。上流においては, おおむね4, 7, 10月に高濃度が検出された。上流のBPAもNPと同様, 農作業が盛んな月に高濃度であることから, 農作業が影響している可能性が示唆された。冬季(12, 1, 2月)は全ての地点で低濃度であった。

II 曜日変動

吾妻子取水口で1週間サンプリングを行った水質試料のデータを図4に示す。NPは水曜日と金曜日では検出限界(0.006μg/ℓ)以下であった。そのほかの曜日では日曜日の0.13μg/ℓから火曜日の0.21μg/ℓの濃度範囲で検出された。BPAは毎日検出され, その濃度は金曜日を

NP

Fig. 2 Monthly changes in NP level in Kurose River

除いて月曜日の $0.01\mu\text{g/l}$ から水曜日の $0.03\mu\text{g/l}$ であった。金曜日のみ $0.11\mu\text{g/l}$ と他の日の4～6倍の濃度が検出された。NP, BPAの濃度とも、平日と土日で差があるといった、一定の傾向は見られなかった。従って、平日の産業活動や土日の家庭における生活パターンが要因となっているとは言えなかった。

Ⅲ 時間変動

地点3における1日の、6時間ごとにサンプリングしたデータを図5に示す。NPは24時で検出限界($0.006\mu\text{g/l}$)以下であった。またBPAは全ての時間で検出された。最高値はNPが18時の $0.91\mu\text{g/l}$ で、BPAは24時の $0.23\mu\text{g/l}$ であった。NP, BPAともに一定の傾向はみられなかった。午前6時は産業や生活活動の最も低い時間

と考えられるが、NPやBPAがこの時間に最低値になることはなかった。しかし、夕食時の18時では、NPが最高値となったのは、家庭での家事と関係している可能性が考えられた。

Ⅳ 降雨変動

降雨時にサンプリングしたデータを図6に示す。NPは降水量と相反する動きを示した。降水前は $0.50\mu\text{g/l}$ であったものが、降水量が増えると $0.13\mu\text{g/l}$ と濃度が低くなり、雨が5月31日6時以降、小止みになると、約 $0.4\mu\text{g/l}$ まで一旦上昇し、降雨が再度激しくなると、また $0.1\mu\text{g/l}$ 程度に減少した。河川の流量が平均的な流量に戻った6月2日14時には、 $0.60\mu\text{g/l}$ と降雨前と同じ程度の濃度に戻った。このことから、NPは降水に関係

Fig. 3 Monthly changes in BPA level in Kurose River

なく一定量が常に河川水に流入しており、雨で水量が増加すると希釈された可能性が考えられた。

一方 BPA は、降り始めの 5 月 31 日 0 時に $0.67 \mu\text{g}/\ell$ と最も多くなり、その後は雨量に関係なく減少し、6 月 2 日 14 時には $0.03 \mu\text{g}/\ell$ と、降雨前と同程度の濃度に戻っていった。BPA の排出源は降雨があるときのみ流入が可能な場所、つまり道路や水田などである可能性が考えられた。

3. 2 河川水以外の測定

河川水以外の NP, BPA 分析結果を図 7 に示す。NP はアスファルトおよび塗料では検出限界以下であったが、白線で $0.28 \mu\text{g}/\text{g}$ 、ノーマルタイヤで $1.38 \mu\text{g}/\text{g}$ 、スタッドレスタイヤで $22.61 \mu\text{g}/\text{g}$ が検出された。BPA はガードレールの塗料で最も高く、 $189 \mu\text{g}/\text{g}$ 含まれていた。それ以外はアスファルトの $0.001 \mu\text{g}/\text{g}$ から白線の $0.190 \mu\text{g}/\text{g}$

の範囲で検出された。河川底質試料及び水田試料からは、NP, BPA とともにほとんど検出されなかった。降雨時の BPA の増加の原因が全てガードレールの塗料と仮定すると、 1ℓ の河川水中に塗料が 3 mg 混入していると計算できる。実際にこれだけの量が流入しているかどうかは分からないが、降雨時に BPA が急増した原因のひとつとして、ガードレールの塗料は無視できないと考えられる。

謝 辞

本研究の一部は平成 15 年度広島大学研究支援金「生物相による黒瀬川の水質浄化に関する研究」および平成 14 年度東広島市地域課題研究事業補助金「黒瀬川の環境ホルモンの生物学的・化学的除去に関する研究」の補助を受けた。

Fig. 4 Daily changes in NP and BPA level in Kurose River

Fig. 5 Changes in NP and BPA level in Kurose River in one day

要 約

東広島市中心部を流れる黒瀬川に含まれる NP と BPA の濃度変化ならびに排出源を探る研究を行った。降雨時の河川水中の NP は減少し、降雨後元のレベルに戻った。この結果から、NP は降雨に関係なく一定量河川に流入していると考えられる。BPA は降雨初期にのみ流入しており、屋外建造物や地表面等に蓄積している可能性が示唆された。

文 献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部：ノニルフェノールが魚類に与える内分泌かく乱作用の試験結果に関する報告（案）（平成13年8月）
- 2) 日本界面活性剤工業会 ホームページ
<http://www.kaimenko.com/index.html>
- 3) 磯部友彦，高田秀重：水環境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，21，203-208（1998）

Fig. 6 Changes in NP and BPA level in Kurose River during and after rain fall

Fig. 7 NP and BPA level of traffic materials, river sand and soils

- 4) 独立行政法人 製品評価技術基盤機構 ビスフェノール A リスク評価管理委員会：ビスフェノール A リスク評価管理研究会 中間報告書－要約－（2003年5月）
- 5) 東広島市 市民部 環境衛生課：東広島の環境 2000年（平成12年）版（2000年12月）
- 6) 国土交通省 河川局 河川課：平成14年全国一級河川の水質現況（概要）（平成15年7月8日）
- 7) 米丸紫陽子，前田明子，出口実歩，桜井直樹：黒瀬川河川水中のノニルフェノールとビスフェノール A の濃度とそれらの植物への蓄積，広島大学総合科学部紀要 理系編，**29**，81-93（2003）
- 8) シー・アール・シー食品環境衛生研究所：シー・アール・シー食品環境情報，第11号（平成11年8月1日）
- 9) 環境庁水質保全局水質管理課：アルキルフェノール類及びビスフェノール A の分析法（外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル）（1998）