

神奈川県内の底質中アルキルフェノール及びビスフェノール A と その分配性に対する有機炭素含有率の影響

三島聡子 (神奈川県環境科学センター)

アルキルフェノール及びビスフェノール A (BPA) は、樹脂の原料や添加剤など様々な用途に広く使われ、水生生物に対する影響が懸念されており、環境動態の解明が必要となっている。本研究では、アルキルフェノール及び BPA の環境動態の解明を行うため、神奈川県内の主要な河川の底質について調査した。底質-水分配係数 (Kd) 及び有機炭素含有率 (foc) を算出したところ、Kd は foc が高いほど高い傾向であった。

1 はじめに

アルキルフェノール及び BPA は、樹脂原料や添加剤等の様々な用途に広く使われている。表 1 に調査対象のアルキルフェノール及び BPA を示す。各物質のうち、生産量がわかっているものは、いずれも 1,000 t 以上であり、これらの物質のうち、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 (化管法) の対象物質では届出排出移動量がいずれも 10t 以上である。また、これらの物質のオクタノール/水分配係数 (logPow) は 3 以上であり、底質に蓄積しやすく、環境省の化学物質実態調査等においても検出例がある¹⁾。特に、有機物を多く含み、foc が高い底質には、これらの物質の蓄積²⁾が懸念される。

表 2 にアルキルフェノール及び BPA の水生生物に対する慢性及び急性毒性値を示す。これらの物質の水生生物に対する影響については、4-*n*-オクチルフェノール (4*n*OP)、4-*t*-オクチルフェノール (4*t*OP) 及びノニルフェノールの水生生物に対する無影響濃度 (NOEC) が 100 µg/L 以下であり、有害性が懸念される³⁾。有害性の懸念があること及び広範な地域の環境において検出されるおそれがあることから、これらの物質は環境リスクが高い。また、BPA については、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」において、優先評価化学物質に指定されている。

2 目的

環境動態の解明を行うためには、底質と水との分配挙動を表す Kd を把握することが必要であるが、Kd を算出するための溶出試験は煩雑で

表 1 調査対象のアルキルフェノール及び BPA

アルキルフェノール及び BPA	CAS. No./ PRTR. No.	水溶解度 ¹⁾ (mg/L)(25 °C)	logPow ¹⁾	Koc ¹⁾	用途 ¹⁾	生産量 (2012年) ²⁾ (t)	排出・移動量合計 (2014年度) ³⁾ (t)
4- <i>t</i> -ブチルフェノール (4 <i>t</i> BP)	98-54-4 1-368	610	3.29	1,912	樹脂添加剤	20,000	37
4- <i>n</i> -ヘンチルフェノール (4 <i>n</i> PP)	14938-35-3 -	85	4.06	5,300	合成原料	-	-
4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール (4 <i>n</i> HxP)	2446-69-7 -	-	-	-	-	-	-
4- <i>n</i> -オクチルフェノール (4 <i>n</i> OP)	19807-50-4 -	-	-	-	-	-	-
4- <i>n</i> -オクチルフェノール (4 <i>n</i> OP)	1806-26-4 1-74	3.1	5.5	33,000	合成原料	15,000	46
4- <i>t</i> -オクチルフェノール (4 <i>t</i> OP)	140-66-9 1-74	-	5.28	18,000	樹脂添加剤	(オクチルフェノール各異性体の合計)	(4-オクチルフェノール各異性体の合計)
4-ニルフェノール (4NP)	25154-52-3 1-320	6.35	5.76	60,000	老化防止剤原料	6,000 (ニルフェノール各異性体の合計)	73 (ニルフェノール各異性体の合計)
ビスフェノール A (BPA)	80-05-7 1-37	120	3.32	1,524	樹脂原料	456,366	145

1) (独)製品評価技術基盤機構,化学物質総合情報提供システム (http://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/systemTop)

2) 化学協業日報社:16313の化学商品,2013

3) 環境省: PRTRインフォメーション広場 (<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>)

- : データなし

時間がかかる。そこで、本研究では、文献値の Koc と強熱減量により求めた foc による各底質の Kd のオーダーの推定のため、アルキルフェノール及び BPA を対象として、神奈川県内の主要な河川の底質について溶出試験を行い、Kd を算出し、foc との関係性を考察した。

表 2 アルキルフェノール及び BPA の水生生物毒性値

アルキルフェノール及び BPA		水生生物毒性値					
		藻類 (µg/L)		シジコ (µg/L)		魚類 (µg/L)	
4 <i>t</i> BP	慢性毒性	9530	72h NOEC	730	21d NOEC	-	-
	急性毒性	22,700	72h EC ₅₀	6,700	48h EC ₅₀	5,100	96h LC ₅₀
4 <i>n</i> PP	慢性毒性	274	72h NOEC	135	21d NOEC	-	-
	急性毒性	2190	72h EC ₅₀	899	48h EC ₅₀	1,250	96h LC ₅₀
4 <i>n</i> HxP	慢性毒性	-	-	-	-	-	-
	急性毒性	-	-	-	-	-	-
4 <i>n</i> HpP	慢性毒性	-	-	-	-	-	-
	急性毒性	-	-	-	-	-	-
4 <i>n</i> OP	慢性毒性	21	72h NOEC	108	21d NOEC	3.3	43d NOEC
	急性毒性	138	72h EC ₅₀	417	48h EC ₅₀	87.8	96h LC ₅₀
4 <i>t</i> OP	慢性毒性	-	-	108	21d NOEC	36.8	14d NOEC
	急性毒性	90	48h EC ₅₀	47.9	96h LC ₅₀	280	96h LC ₅₀
NP(ニルフェノール各異性体の合計)	慢性毒性	460	72h NOEC	24	21d NOEC	6	91d NOEC
	急性毒性	3,000	72h EC ₅₀	20.7	96h LC ₅₀	221	96h LC ₅₀
BPA	慢性毒性	320	72h NOEC	4,600	21d NOEC	160	164d NOEC
	急性毒性	4,800	72h EC ₅₀	1,100	96h LC ₅₀	4,600	96h LC ₅₀

NOEC : 無影響濃度
 EC₅₀ : 50%影響濃度
 LC₅₀ : 50%致死濃度
 - : データなし

2 調査方法

底質は神奈川県内の代表的な 10 河川の下流域の地点から採取した。採取した底質は、乾燥させた後、ふるいにより 2 mm 未満として、アルキルフェノール、BPA 及び強熱減量を測定した。foc (-) は、強熱減量 (%) を 100 及び換算係数 1.72⁴⁾ で除して算出した。

溶出試験は、250 mL のフッ素樹脂製容器に乾泥 20 g を入れ、超純水を 100 mL 加えた後、容器を室温で水平振とう器によって 200 rpm で一定時間振とうさせた。振とう後の試料は 3000 rpm で 20 分間遠心分

離し、上澄み液と残渣に分けた。上澄み液は孔径 1.0 μm のろ紙(Whatman 社製、GF/B)でろ過を行った。ろ液は体積の計量後、1M HCl で pH 3~3.5 に調整し、固相抽出カラム Presep® -C Agri(Short)に通水し、遠心分離法で脱水し、メタノールで抽出した。ろ紙は、超音波照射下でアセトンにより抽出をした。残渣は、濃塩酸 1mL 添加して超音波照射下でアセトンにより抽出後、遠心分離し、上澄み液を分取した。これを 2 回繰り返し、ロータリエバポレーターで濃縮し、100 mL の純水に溶解し、ろ液と同様に固相抽出した。抽出溶液は重水素でラベル化した内標準物質 BPA-d₁₆ 及びノニルフェノール-d₄ を 5ng 添加し、窒素ガス吹きつけにより 0.5 mL に定容して LC/MS/MS (島津株式会社製 LC/MS-8050) で定量した。

3 結果及び考察

調査対象とした大部分の河川底質から、主に 4-*t*-ブチルフェノール(4*t*BP)、4*t*OP、4-ノニルフェノール(4NP)及び BPA が検出された。結果を図 1 に示す。小出川、引地川は foc が高く、これらの物質が蓄積している傾向があった。中村川、金目川、境川はこれらの物質がほとんど検出されなかったが、発生源が上流に無かったと考えられる。

底質と水との分配挙動を表す K_d (mL/g) は、平衡状態における水相の濃度 (C_w (ng/mL)) と底質中の濃度 (C_s (ng/g)) を用いて式 (1) で表される。

$$K_d = C_s / C_w \quad (1)$$

各底質の K_d を算出するため、まず、溶出試験における振とう時間を検討した。結果を図 2 に示す。振とう時間 24 時間までは、時間とともに水溶液濃度が高くなったがそれ以上の時間では、水溶液濃度は一定

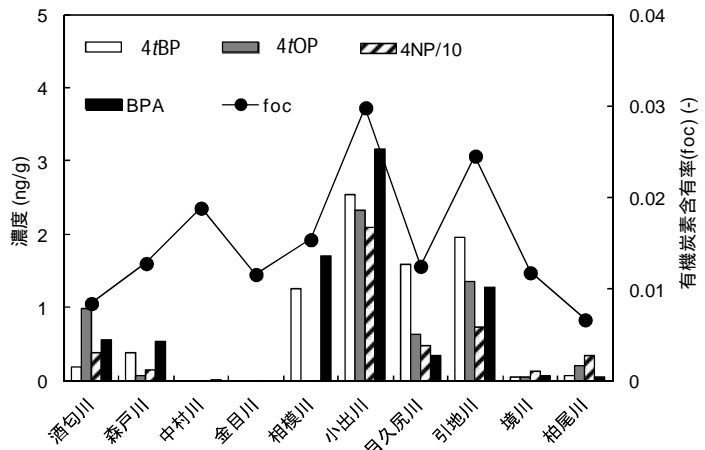


図 1 県内底質中のアルキルフェノール及び BPA と有機炭素含有率(foc)

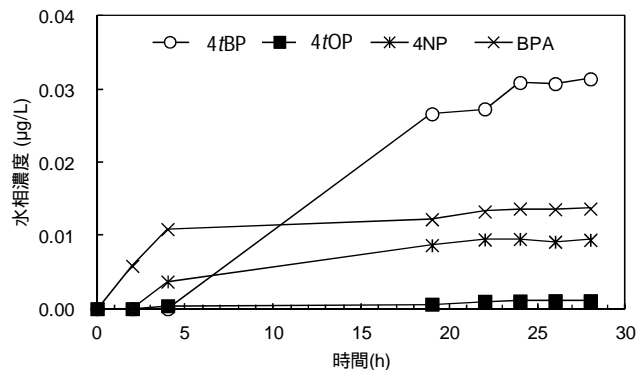


図 2 水相濃度と溶出時間の関係

であった。以上の結果から、溶出試験における振とう時間を 24 時間として、各底質の溶出試験を実施し K_d を求めた。結果を図 3 に示す。 K_d は、 foc が高くなるほど高くなる傾向があり、原点通過の直線回帰における決定係数は 4 *t*BP が 0.643、4 *t*OP が 0.708、4NP が 0.766、BPA が 0.725 であった。また、有機化合物は底質中の有機炭素成分に吸着されることから、 K_d (mL/g) は、 K_{oc} (mL/g) と foc (-) を用いて式(2)で表される。

$$K_d = K_{oc} \cdot foc \quad (2)$$

表 1 に示した各物質の文献値の K_{oc} は、4 *t*BP が 1,912、4 *t*OP が 18,000、4NP が 60,000、BPA が 1,524 であり、図 3 に示した各直線の傾き、4 *t*BP の 2,636、4 *t*OP の 11,604、4NP の 57,303、BPA の 1,455 とオーダーが同じであった。 K_{oc} と foc により、各底質の K_d のオーダーを推定することができることが分かった。

4 おわりに

- 1) 底質の foc が高い場合、アルキルフェノール及び BPA が蓄積している傾向があった。
- 2) k_d を実測しなくても、強熱減量を測定すれば、各底質の K_d のオーダーを推定することができることが分かった。

< 参考文献 >

- 1) 環境省:化学物質と環境, <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/>
- 2) 嶋津治希:化学毒性物質の水, 底質, 生物間の分配特性, 近畿大学理工学部研究報告, 47, 33-40, (2011)
- 3) 環境省:GHS, <http://www.env.go.jp/chemi/ghs/>
- 4) 26 消安第 537 号農林水産省消費・安全局農産安全管理課長通知:農薬登録申請時に提出する資料について,平成 26 年 5 月 15 日

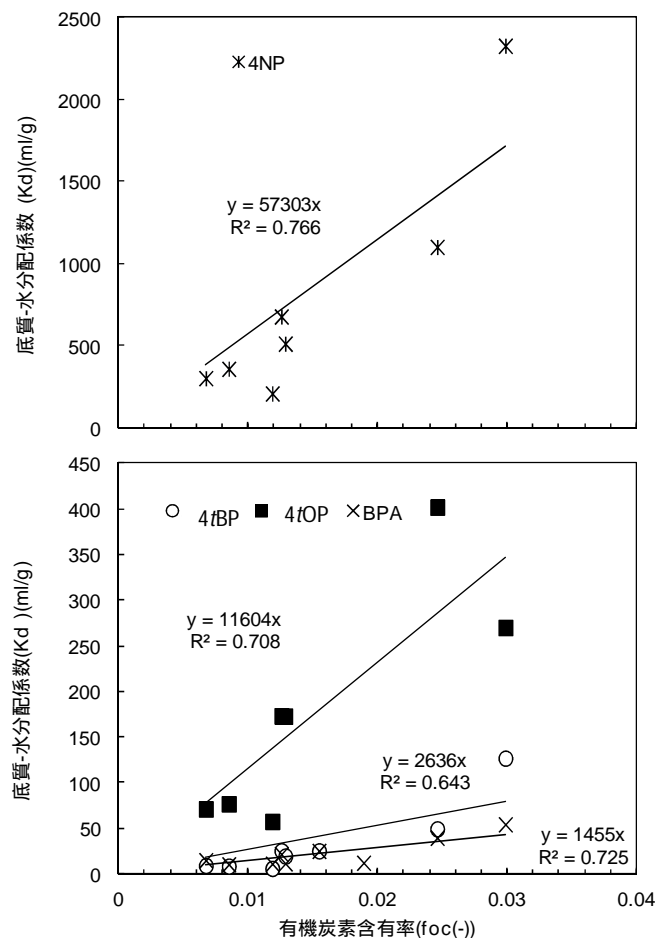


図 3 底質 - 水分配係数 (K_d) と有機炭素含有率 (foc) の関係