

広島市域におけるビスフェノールFによる

汚染状況について

常政 典貴^{*1} 山岡雄一郎 宮野 高光^{*2} 片岡真喜夫
橋本 和久 上野 博昭 久保田明利

ビスフェノール A(BPA)は、主にポリカーボネート樹脂とエポキシ樹脂の原料として使用されており、国内での生産量は平成 14 年で 44 万トン程度¹⁾となっている。この物質には、有機スズ化合物(TBT,TPT)などとともに、内分泌かく乱作用があるといわれている。

一方、ビスフェノール F(BPF)は、BPA とは多少用途が異なるものの、構造的には非常に似ており、難燃剤やエポキシ樹脂の原料として多く使われている。当所では、今年度から、広島湾河口付近の漁港、海域の環境基準点及び河川において、BPF の濃度調査を開始した。

その結果、河川水、漁港の海水からは BPA が、また底質からは BPF、BPA の両方が検出され、広島市域でもこれらの物質による汚染が明らかとなった。

キーワード：ビスフェノール F、ビスフェノール A、底質

はじめに

ビスフェノール A(BPA)は、主にポリカーボネート樹脂とエポキシ樹脂の原料として使用されており、国内での生産量は平成 14 年で 44 万トン程度¹⁾となっている。この物質には、有機スズ化合物(TBT,TPT)やノニルフェノールなどとともに、内分泌かく乱作用があるといわれており、2000 年 4 月の世界自然保健基金(WWF)の報告書²⁾では、17 β エストラジオール(E2)のエストロゲン活性を 100 とした場合、0.01 とされている。一方、ビスフェノール F(BPF)は、BPA とは多少用途が異なるものの、構造的には非常に似ており、難燃剤やエポキシ樹脂の原料として使われている。またエストロゲン活性は、BPA に比べると 10 分の 1 と低いものの、大量に使われれば、河川水、海水、底質への残留が懸念される。

当所では、広島市域の河川や広島湾北部の漁港・海域の環境基準点において、ビスフェノール F(以下 BPF)・ビスフェノール A(以下 BPA)による汚染状態の調査を行った。また、調査とともに分析法の検討も行ったので、その結果を報告する。

分析法の検討

内分泌かく乱物質として知られている BPA と、その類似化合物で難燃剤やエポキシ樹脂の原料として多く使われている BPF を対象とし、暫定マニュアル³⁾で用いられている溶媒抽出法で前処理を行うことを目的として行った。

1 基本となる分析法

約 0.5N の塩酸で、pH3 に調整した試料 1 L を 2 L の分液漏斗に入れ、塩化ナトリウム 30g、サロゲートの 1 μg/ml のジクロロメタン溶液 1ml を加えた。これにジクロロメタン 50ml を加え、10 分間振とう抽出した。この操作を 2 回行い、合わせたジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター、窒素吹き付けで約 0.5 ml に濃縮した。これに誘導体化試薬 BSTFA を 150 μl 加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 90 分以上放置して誘導体化した。その後、内部標準物質の 1 μg/ml ジクロロメタン溶液 1ml を加え、窒素吹き付けして 1ml とし、GC/MS の試料とした。

またサロゲート物質には BPA-d16 を用い、内部標準物質にはフェナントレン-d10 を用いた。

*1：現 環境局環境保全課

*2：現 水道局施設部水質管理課

2 装置及び分析条件

添加回収試験, 装置検出限界 (IDL), 分析法検出限界 (MDL) の測定には, 日本電子(株)製 AUTOMASS-SUN200 を使用した。

また装置及び分析条件の概要を表 1 に示す。

表 1 GC/MS の分析条件

使用機種: AUTOMASS-50(日本電子(株))
カラム: J&W DB-5ms 30m×0.25mm 0.25μm
昇温条件: 50 (1min)—30 /min—130 —5 /min—190 —25 /min —280 (2min)
キャリアーガス: He, 1ml/min
注入法: スプリットレス(2分後パージ)
注入量: 2μl
注入口温度: 280
インターフェイス温度: 280
イオン源温度: 250
イオン化エネルギー: 70eV

3 添加回収試験

添加回収試験は、各物質を 0.1 μg/ml の濃度に溶解したジクロロメタン溶液 0.5ml を加えてサンプルとし、ジクロロメタンで抽出して回収率を求めた。抽出は、50ml で 2 回、100ml で 3 回まで、50ml で 5 回までの方法で行った。

4 IDL と MDL の測定

装置の検出限界 (IDL) は、0.05 μg/ml の各標準溶液を 6 回測定し、次式により算定した。

$$IDL = t(n-1, \alpha) \times Sd$$

ここで、α: 危険率(ここでは、危険率 5 % (片側))

t(n-1, α): 自由度 n-1, α = 0.05 における t 値

n: 繰り返しの回数

Sd: 繰り返し試験の標準偏差

分析法の検出限界 (MDL) は、0.05 μg/ml の濃度の各標準溶液 1ml を、約 0.5N の塩酸で pH3 に調整した試料 1 L (3% 塩化ナトリウム溶液) に添加してサンプルとし、添加回収試験を行い、5 回の測定結果から、次式により算定した。

$$MDL = t(n-1, \alpha) \times Sd$$

ここで、α: 危険率(ここでは、危険率 5 % (片側))

t(n-1, α): 自由度 n-1, α = 0.05 における t 値

n: 繰り返しの回数

Sd: 繰り返し試験の標準偏差

5 添加回収試験の結果

50ml で 2 回抽出では、BPA は 90% 程度の回収率で問題なかったが、BPF は 60% 程度と低かった。

100ml で 3 回抽出では、BPF の回収率が 70% 程度まで改善された。

50ml で 5 回までの抽出方法では、BPF の回収率が 4 回目と 5 回目で 75% を越えた。

今回の調査では、50ml の 4 回抽出で行うこととした。

6 IDL, MDL の測定結果と定量下限値

各物質の標準溶液を 5 回測定し、前述の計算式により算定した。

その結果、各物質の IDL は、BPF が 0.0023 μg/ml, BPA が 0.0024 μg/ml となった。

また MDL は、前述の方法で分析を行い、計算式により算定した結果、BPF が 0.0035 μg/ml, BPA が 0.0042 μg/ml となった。

測定方法の定量下限値は、試料の濃縮を 1000 倍とし、MDL の 3 倍値として計算した。従って各物質の定量下限値は、BPF が 0.010 μg/l, BPA が 0.012 μg/l となった。

調 査 方 法

1 調査地点

調査地点は図 1 のとおりで、河川は大田川(壬申橋, 行森川合流点, 戸坂取水口, 東大橋), 鈴張川(槇原橋, 宇津橋), 吉山川(戸山, 吉山川), 水内川(水内川), 根谷川(土居橋, 根谷橋), 大毛字川(灰川橋), 三篠川(狩留家, 深川橋), 安川(五軒家), 古川(東原), 八幡川(郡橋, 泉橋), 府中大川(下鶴江橋, 新大州橋), 瀬野川(貫道橋)で調査を行った。

海域は、港 2 地点(五日市漁港南, 宇品漁港), 海域の環境基準点 5 地点(17 番地点, 江波沖, 仁保沖, 海田湾中央, 金輪島南), その他 1 地点(金輪島)で調査を行った。

なお、五日市漁港南, 宇品漁港, 海田湾については、それぞれ 2~3 点の調査地点を設け、より詳しい調査を行った。

2 調査物質

調査物質は、ビスフェノール F (BPF) とビスフェノール A (BPA) とした。

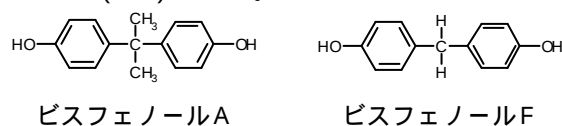


図 2 調査物質の構造

3 調査試料

河川水・海水については、各調査地点で表層水をそれぞれ 1l 採取した。また海域の底質については、エックマンバージ採泥器で採取した。

4 調査項目

海水・河川水については、調査物質に加えて、水温と pH を測定し、底質については、乾燥減量・強熱減量・泥温を測定した。

5 調査時期

河川水の調査は、平成 17 年 8 月 3 日、9 月 20 日、10 月 17・18 日に実施した。

海域の調査は、平成 17 年 10 月 24 日、11 月 14 日に実施した。

6 分析方法

(1) 前処理方法

a 河川水・海水

約 0.5N の塩酸で、pH3 に調整した試料 1 L を 2 L の分液漏斗に入れ、塩化ナトリウム 30g、サロゲートの $1\mu\text{g/ml}$ のジクロロメタン溶液 1ml を加えた。これにジクロロメタン 50ml を加え、10 分間振とう抽出した。この操作を計 4 回行い、合わせたジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター、窒素吹き付けで約 0.5 ml に濃縮した。これに誘導体化試薬 BSTFA を $150\mu\text{l}$ 加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 90 分以上放置して誘導体化した。この後、内部標準物質の $1\mu\text{g/ml}$ ジクロロメタン溶液 1ml を加え、窒素吹き付けして 1ml とし、GC/MS の試料とした。

またサロゲート物質には BPA-d16 を用い、内部標準物質にはフェナントレン-d10 を用いた。

b 底質

湿泥 10g に、サロゲートの $1\mu\text{g/ml}$ のジクロロメタン溶液 1ml と塩酸 5 ml を 100ml の共栓付遠沈管に入れてよく混合し、アセトン 50ml を加えて 10 分間振とう抽出し、さらに 10 分間超音波抽出を行った。3000rpm で 10 分間遠心分離して上澄み液を取り出した。この抽出分離操作を計 3 回行い、上澄み液のアセトン抽出液を合わせた。

アセトン抽出液を 5%塩化ナトリウム水溶液 500ml を入れた分液漏斗に加え、これにジクロロメタン 50ml を加え、10 分間振とう抽出した。この操作を計 2 回行い、合わせたジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター、窒素吹き付けで約 0.5ml に濃縮し前処理液とした。

前処理液を、20%アセトン-ヘキサン溶液 100ml とヘキサン 100ml でコンディショニングした waters sep-pak vac silica 10g に付加した後、ヘキサン 100ml を流して捨て、20%アセトン-ヘキサン溶液 150ml で溶出させた。溶出液をロータリーエバポレーター、窒素吹き付けで約 0.5 ml に濃縮し、これに誘導体化試薬 BSTFA を $200\mu\text{l}$ 加え、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 90 分以上放置して誘導体化した。この後、内部標準物質の $1\mu\text{g/ml}$ ジクロロメタン溶液 1ml を加え、窒素吹き付けして 1ml とし、GC/MS の試料とした。

またサロゲート物質には BPA-d16 を用い、内部標準物質にはフェナントレン-d10 を用いた。

(2) 定量方法

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて定量を行った。ガスクロマトグラフ質量分析計の分析条件は、添加回収試験と同じ表 1 に示すとおりである。

結 果

1 河川水の調査結果

河川水の調査結果を表 3 にまとめた。調査は、11 河川 21 地点の 23 検体について分析を行った。BPA は鈴張川の上流榎原橋で $0.28\mu\text{g/l}$ を検出し、土居橋(根谷川)と新大州橋(府中大川)で、定量限界ちょうどの $0.01\mu\text{g/l}$ を検出した。また BPF は、どの地点からも検出されなかった。

2 海域の調査結果(水質)

海域の調査結果(水質)を表 3 にまとめた。

調査は、海域の環境基準点 5 地点(17 番地点、江波沖、仁保沖、海田湾中央、金輪島南)、港 2 地点(五日市漁港南、宇品漁港)、その他 1 地点において行った。五日市漁港南、宇品漁港、海田湾においては、それぞれ 2~3 点の調査地点を設け、より詳しい調査を行った。その結果、BPA を宇品漁港 B で定量限界ちょうどの $0.01\mu\text{g/l}$ を検出した。また BPF は、いずれの地点からも検出されなかった。

3 海域の調査結果(底質)

海域の底質を分析した結果は、表 4 のとおりで、調査物質の BPF、BPA いずれも検出した。

(1) BPF の分析結果

17 番地点、金輪島南を除く地点の底質から、BPF を検出した。分析をした 7 検体のうち、ドック前に位置する金輪島の値が最も高かった。海田湾では、湾の外側から $6\mu\text{g/kg}$ 、 $9\mu\text{g/kg}$ 、 $11\mu\text{g/kg}$ とだんだん値が高くなった。

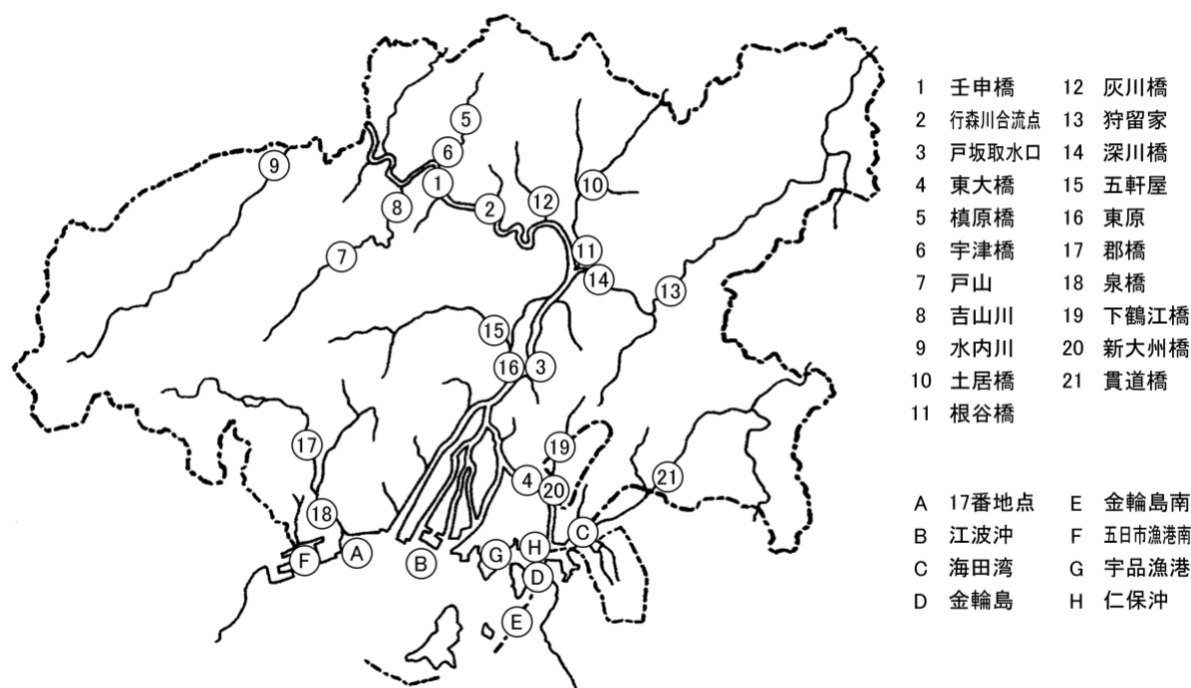


図1 調査地点

表2 河川水調査結果

調査河川	調査地点	調査月・日	水温()	p H	分析結果(μg/l)	
					BPF	BPA
太田川	壬申橋	H17. 9. 20	—	—	検出せず	検出せず
	行森川合流点	H17. 8. 3	26.0	8.6	検出せず	検出せず
	戸坂取水口	H17. 8. 3	26.0	7.7	検出せず	検出せず
		H17.10. 17	19.0	7.3	検出せず	検出せず
鈴張川	東大橋	H17.10. 18	23.5	8.1	検出せず	検出せず
	槇原橋	H17. 8. 3	24.0	7.7	検出せず	0.28
	宇津橋	H17. 8. 3	26.0	8.1	検出せず	検出せず
		H17.10. 17	17.5	7.6	検出せず	検出せず
吉山川	戸山	H17. 8. 3	23.5	7.4	検出せず	検出せず
	吉山川	H17. 8. 3	25.5	8.0	検出せず	検出せず
水内川	水内川	H17. 8. 3	25.5	7.6	検出せず	検出せず
根谷川	土居橋	H17. 9. 20	—	—	検出せず	0.01
	根谷橋	H17.10. 17	19.5	7.5	検出せず	検出せず
大毛字川	灰川橋	H17. 8. 3	26.0	7.7	検出せず	検出せず
三篠川	狩留家	H17. 9. 20	—	—	検出せず	検出せず
	深川橋	H17.10. 17	19.0	7.7	検出せず	検出せず
安川	五軒屋	H17. 9. 20	—	—	検出せず	検出せず
古川	東原	H17.10. 17	17.5	7.3	検出せず	検出せず
八幡川	郡橋	H17. 9. 20	—	—	検出せず	検出せず
	泉橋	H17.10. 18	18.0	7.6	検出せず	検出せず
府中大川	下鶴江橋	H17.10. 18	19.5	—	検出せず	検出せず
	新大州橋	H17.10. 18	21.5	7.9	検出せず	0.01
瀬野川	貫道橋	H17.10. 18	18.5	7.4	検出せず	検出せず

表 3 海域調査結果(水質)

調査地点	北緯	東経	調査月・日	水温 ()	pH	分析結果(μg/l)	
						BPF	BPA
17番地点	34°20'48"	132°22'57"	H17.10.24	20.0	8.2	検出せず	検出せず
江波沖	34°20'42"	132°25'30"	H17.10.24	21.5	8.3	検出せず	検出せず
海田湾(内)	34°21'21"	132°31'12"	H17.10.24	22.0	—	検出せず	検出せず
海田湾中央	34°21'12"	132°31'00"	H17.10.24	21.5	8.1	検出せず	検出せず
海田湾(外)	34°21'03"	132°31'39"	H17.10.24	22.0	—	検出せず	検出せず
金輪島	34°20'25"	132°29'23"	H17.10.24	21.5	—	検出せず	検出せず
金輪島南	34°19'03"	132°28'50"	H17.10.24	22.5	8.3	検出せず	検出せず
五日市漁港南 A	34°20'58"	132°20'57"	H17.11.14	18.5	—	検出せず	検出せず
五日市漁港南 B	34°21'02"	132°21'09"	H17.11.14	18.0	—	検出せず	検出せず
五日市漁港南 C	34°21'05"	132°21'16"	H17.11.14	18.0	—	検出せず	検出せず
宇品漁港 B	34°20'53"	132°27'48"	H17.11.14	19.0	—	検出せず	0.01
宇品漁港 C	34°20'53"	132°27'54"	H17.11.14	19.5	—	検出せず	検出せず
仁保沖	34°20'48"	132°29'24"	H17.11.14	19.5	—	検出せず	検出せず

表 4 海域調査結果(底質)

調査地点	調査月・日	泥温()	乾燥減量(%)	強熱減量(%)	分析結果(μg/kg)	
					BPF	BPA
17番地点	H17.10.24	22.5	51.9	11.3	検出せず	検出せず
江波沖	H17.10.24	22.0	50.6	6.3	8	5
海田湾(内)	H17.10.24	22.5	51.6	11.2	11	36
海田湾中央	H17.10.24	22.0	47.2	9.8	9	13
海田湾(外)	H17.10.24	22.0	46.0	9.0	6	14
金輪島	H17.10.24	21.5	57.9	11.3	17	70
金輪島南	H17.10.24	22.0	53.9	10.7	検出せず	検出せず

(2) BPA の分析結果

BPF と同じく、ドック前に位置する金輪島の値が最も高く、また海田湾は、湾の外側から 14 μg/kg, 13 μg/kg, 36 μg/kg となり、内側の値が最も高くなった。

考 察

今年度から、内分泌攪乱物質の 1 つ BPA の類似物質である BPF の調査を始めた。調査の結果、河川と海域の水質試料からは、数か所で BPA が検出された以外は、ほとんどの地点で検出されなかった。反対に底質からは、17 番地点、金輪南以外の地点で検出された。このことは、河川や海域に BPF と BPA が存在しないわけではなく、今回の分析法では検出できないくらいの濃度で存在していると考えられる。

ま と め

調査の結果、BPA だけでなく分解が比較的早いと言われている BPF⁴⁾も底質から検出された。河

川や海域からは検出されない濃度で流入しているにも関わらず、底質に蓄積していることから、今後もその推移を見守る必要があると考えている。

文 献

- 1) 環境省水環境部企画課:平成 14 年度内分泌攪乱物質における環境実態調査結果(水環境)について(2003)
- 2) WWF-UK: A WWF European Toxics Programme Report, Bisphenol A, a known endocrine Disruptor, April 2000
- 3) 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, 平成 10 年 10 月
- 4) 榎原真珠ほか: 水環境における bis-(4-hydroxyphenyl)-methane(ビスフェノール F) の特性の評価, 第 37 回日本水環境学会年会講演集, 265 (2003)