

河川におけるビスフェノールA

—新河岸川を例として—

The behavior of Bisphenol A(BPA) in the water in the Shingashi River

中村佳代¹・福井吉孝²・太田裕史³・柳沢哲士³

Kayo NAKAMURA, Yoshitaka FUKUI, Hirohumi OHTA and Satoshi YANAGISAWA

¹学生会員 東洋大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100)

²正会員 工博 東洋大学工学部環境建設学科教授 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100)

³東洋大学 工学部環境建設学科 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井 2100)

Until quite recently, bisphenol A (BPA) was not considered to cause health problems in human beings, though it did have certain influence on other living things.

In the paper, the authors consider the presence and existence of BPA in upper stream of Shingashi River flowing through Kawagoe-shi (Saitama Pref.) Using by ELISA method, BPA levels in the river water are analyzed. As a result, it becomes clear that a small amount of Bis-phenol A exists in Shingashi river.

Concentration of BPA in the river is nearly equal in upper layer and lower layer. Amount of BPA changes at different seasons of the year. Effluent water from a sewage work and the pipes of domestic drain water along the river contain BPA. Therefore the quantity of BPA in flow water grows greater downstream. The estimation of the quantity of BPA in the river water is done by using the simple equation for mass balance.

Key Words : Endocrine disrupters, Environmental hormones, Bisphenol A, Shingashi River,

ELISA method

1. はじめに

著者らは、先に埼玉県西部を流れる新河岸川を対象に選び、①河川水中にビスフェノール A (BPA) は存在しているのか否か、存在するならば②流下につれてビスフェノールA濃度がどのように変化するか、③ビスフェノール A 濃度は経時変化するのかを検討した。また、④周辺の下水処理場からの放流水中のビスフェノールA、及び家庭から排出されるビスフェノールAの実態についても検討した。

その結果、新河岸川上流部の流水中には、微量ながらビスフェノールAが含まれていることが判った。同時に、下水処理場からも同じく微量ながらビスフェノールAが排出されていることが伺えた^{1) 2)}。

本研究は、実際の河川中でのビスフェノール A の挙動について詳細の把握に務めること、また、流水中のビスフェノール A は、自浄作用によって、どの程度除去されるのかを調査、まとめたものである。

2. ビスフェノールAについて

ビスフェノール A の構造式は図-1 のようになり、女性ホルモン (図-2) のエストロゲンと同様にベンゼン環を持っている。食品衛生法では、食器の材質中に含まれるビスフェノール A は 500ppm 以下、溶出の上限は 2.5ppm としている³⁾。

また、2001 年 4 月 1 日に施工された PRTTR 制度 (特定の化学物質の環境への排出量等の届出制度) では、4,4'-イソプロピリデンジフェノールとして第一種指定化学物質に指定されている⁴⁾。

ビスフェノールAは、人体への強い影響は無いと言われてきた。しかし、最近、人の卵巣や、へその緒などにも存在していることが確認され、ラットやマウスの脳や行動にも影響を与えることが報告され、次世代への影響が危惧されるようになってきている。そのような、ビスフェノールAの環境中での増加を防ぐためにも、実態を把握することは重要である。

3. 分析方法

分析には、簡便でしかも精度良くビスフェノールAが検出できるELISA法を用いた。ELISA法(Enzyme-Linked Immunosorbent Assay)とは、抗体または抗原を酵素で標識化することにより対象物質を高感度に測定する方法で、主に臨床検査等で汎用されている。簡便な操作により多検体を同時に処理できるなどの利点がある⁵⁾。

環境ホルモン物質分析マニュアルでは、環境中のビスフェノールA測定法として、GC-MS法が採用されている⁶⁾。しかし、GC-MS法は、煩雑な操作が含まれるほか、分析に高価な機器を必要とするなどの欠点がある。

以上の点を考慮した上で今回は、比較的簡便な操作で多検体を同時に処理でき、環境中のビスフェノールAを特異的に検出できる等の特徴を持つ、ELISA法を採用した。なお、本法でのビスフェノールAの回収率は、95%前後である。

4. 新河岸川におけるビスフェノールA

新河岸川は、入間川右岸の段丘の水を集めて、川越市の北部を流れ、付近の沼の水や排水と共に荒川に沿って南下し、幾つかの支川を集めて、東京都北区にある岩淵水門の下流で隅田川に注いでいる流路延長25.7(km)、流域面積411(km²)、平均流量2.54(m³/s)の1級河川であり、環境基準ではE類型に属する河川である。

新河岸川右岸は川越市の市街地となっており、下水道が整備されている。しかし、新河岸川と荒川・入間川にはさまれた新河岸川左岸の地域は、古くから田畑があったため、今でも浄化槽を使っており、その排水は河川へと流れ込んでいる。

本研究では、主な測定点として、上流部の埼玉県川越市の滝ノ下終末処理場付近3箇所を選定し、それぞれ前日や当日に降雨のない日を選んで採水し、ビスフェノールAの濃度を測定した。その際、同時に水温、濁度、導電率などの水質も測定した。

なお、滝ノ下終末処理場は、1964年12月に運転

表-1 新河岸川の水利条件

	上流(測点①)	滝ノ下(測点②)	下流(測点③)
川幅(m)	9.9	11.9	9.6
平均水深(cm)	68	102	28
流速(m/s)		0.1~0.3	

表-2 測定点間の距離

	測点①~測点②	測点②~測点③
測点間距離(m)	96	226

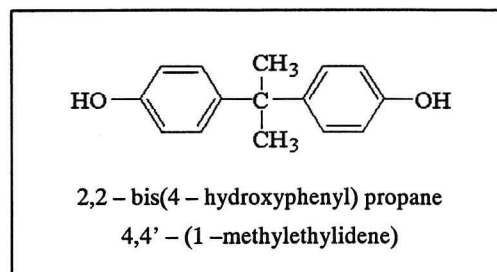


図-1 ビスフェノールAの構造式

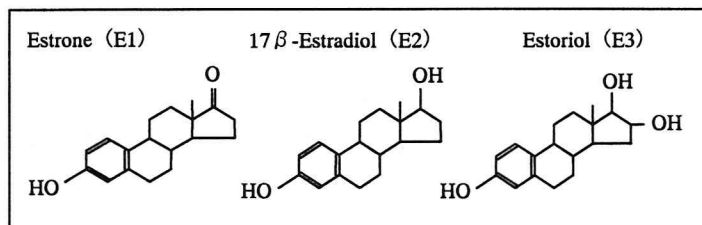


図-2 エストロゲンの構造

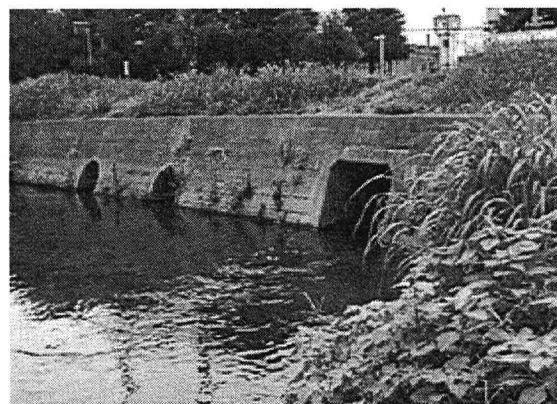
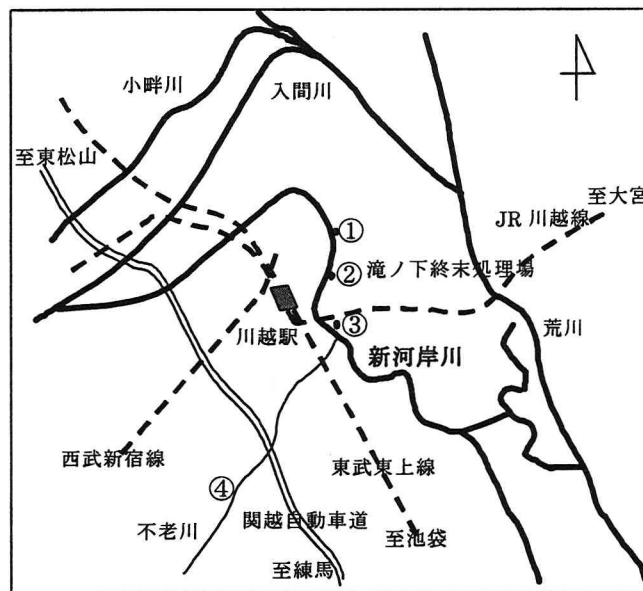


図-3 滝ノ下終末処理場放流口



測点①	放流口上流部左岸
測点②	滝ノ下終末処理場放流口左岸
測点③	放流口下流部左岸
測点④	不老川浄化施設

図-4 採水地点周辺図

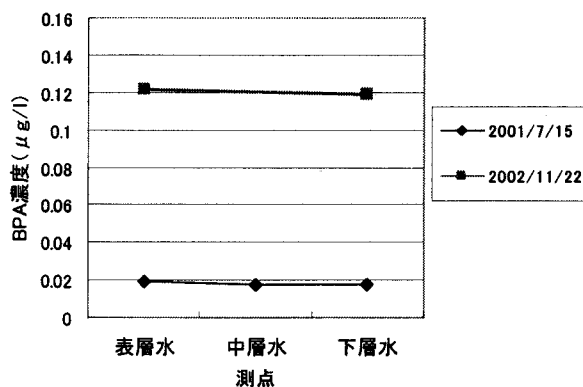


図-5 測点②における深さ方向の BPA 濃度

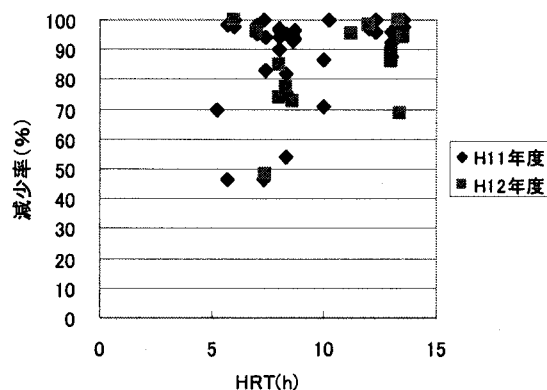


図-7 反応タンクの滞留時間と減少率の関係例⁸⁾

が開始され、計画処理能力は、78,000($\text{m}^3/\text{日}$)である。滝ノ下処理区は、合流式下水道（一部分流式下水道）であり、川越市市街地の 32,400 世帯の下水を活性汚泥法にて処理している。流入した下水は沈砂池、最初沈殿池、エアレーションタンク、最終沈殿池を経て塩素消毒された後、新河岸川へ放流される⁷⁾。

5. 分析結果と考察

1) 水深方向の変化

ビスフェノールA濃度が、水深方向でどの程度の違いがあるのかを調べたのが図-5である。2001年7月15日と2002年11月22日に、滝ノ下終末処理場から新河岸川へ処理水が放流される地点(測点②)において測定を行った。7月の測定において、水深100cmのうち河床より90cmを表層とし、50cmを中層、10cmを下層とした。また、11月の測定では、水深75cmのうち、70cmを表層、10cmを下層とした。

グラフから7月では中層、下層に比べて表層の方が0.001($\mu\text{g}/\text{l}$)、11月では表層の方が0.003($\mu\text{g}/\text{l}$)程度大きくなっているものの、それほど濃度に大きな差はないことがわかる。このことから、流れのある河川中の水深に対してビスフェノールAは、水深方向にほぼ一様に分布していると言える。よって、本研究では、表層部の河川水を採水した。

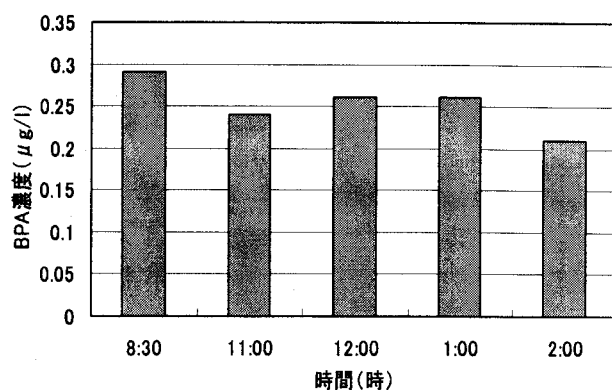


図-6 処理水の時間毎における BPA 濃度変化

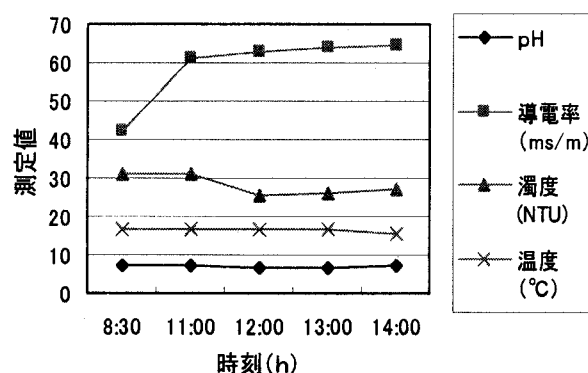


図-8 処理水の時間による水質変化

2) 滝ノ下終末処理場内の処理水の測定

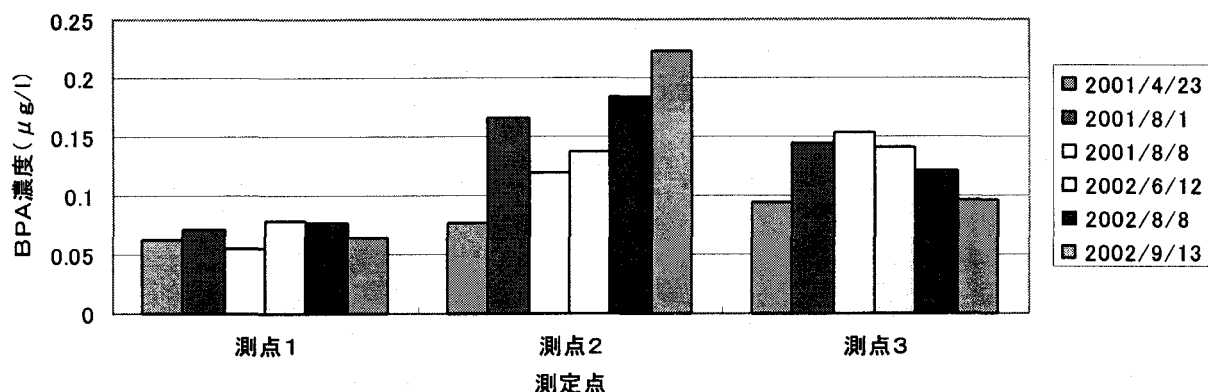
処理水中に、如何なるビスフェノールA量が含まれ、そのビスフェノールA濃度が時間毎にどのくらいの変化をするのかを調べるため、川越市滝ノ下終末処理場内の、新河岸川に放流する直前の処理水を採水し、2001年12月22日の午前8時半、11時、正午、午後1時、2時の5回にわけて、ELISA法によるビスフェノールA濃度の測定を行った。

また、pH、導電率、濁度等の水質を併せて測定した。

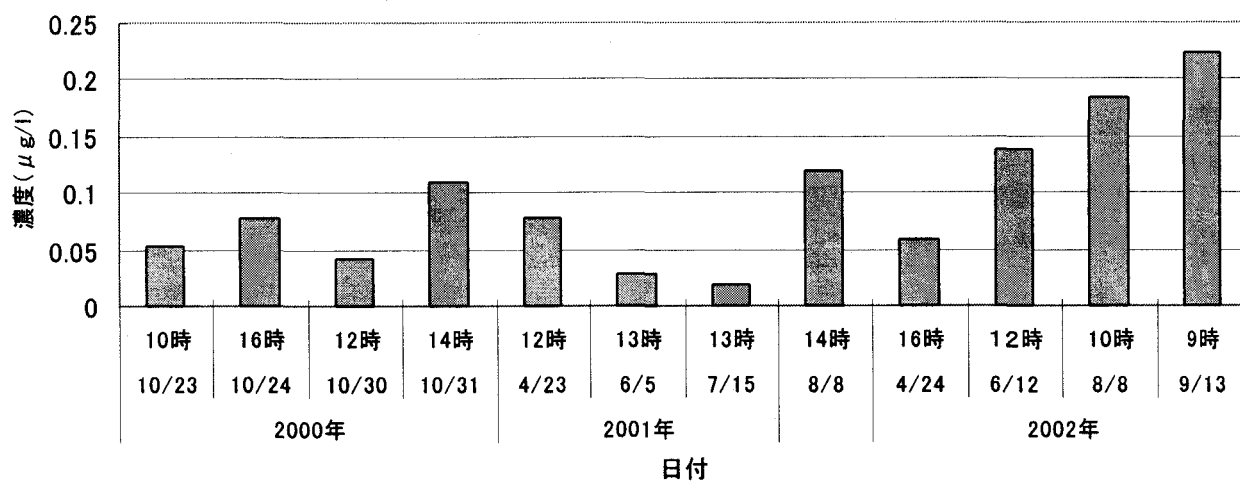
図-6より、放流前の処理水中には新河岸川よりも高い0.21~0.29($\mu\text{g}/\text{l}$)のビスフェノールAが含まれていることが判る。このことから、家庭からの排水中にビスフェノールAが含まれていることが予測できる。なお、今回の測定では、ビスフェノールAの濃度において、若干の時間的な変動はみられたが、顕著な変動を見ることはできなかった。

また、図-7のグラフは、東京都の下水処理場において、流入後と放流前のビスフェノールA濃度を比較し、処理場内でのビスフェノールA減少率を求めたものとHRTとの関係を示したものである⁸⁾。

ビスフェノールAは、活性汚泥法を用いている下水処理場を通過する際、除去される率が高いとされている。そして、滞留時間が長いほどビスフェノールAはより分解され、反応時間が10時間を越えると、80%以上となることが報告されている。また、



図－9 滝ノ下終末処理場付近のBPA濃度



図－10 滝ノ下終末処理場（測点②）における季節変動

国土交通省における内分泌攪乱化学物質に関する調査では、ほとんどの女性ホルモン様物質で90%以上が減少するとされている⁹⁾。

今回、採水を行った滝ノ下終末処理場における生物反応槽での処理水の滞留時間は6時間であり、放流水中のビスフェノールAの濃度は、流入時の濃度に比べて大きく減少していることがうかがえる。

また、今回、時間毎に採水を行ったが、図－8に示した様に、水質項目についても導電率を除いては、大きな変化がなかった。このことから、水質に大きな変化がないとビスフェノールA濃度にも変化がないといえる。

4) 処理場周辺のビスフェノールA濃度

2001年4月23日から、2002年9月13日にかけて、滝ノ下終末処理場で処理された排水が放流される新河岸川において、滝ノ下終末処理場（測点②）を中心に、滝ノ下終末処理場より上流側（測点①）と下流側（測点③）に分けて、流下に伴うビスフェノールA濃度変化を調べた（図－4）。

図－9より、上流（測点①）から滝ノ下終末処理場放流口（測点②）に流下すると、2001年8月1日の測定で

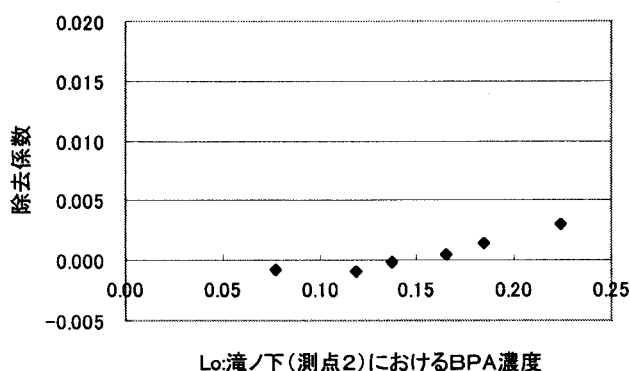
は、0.071から0.166(μg/l)、2002年8月8日の測定では、0.077から0.184(μg/l)と、ビスフェノールA濃度が上がっていることが判る。これは、処理水に含まれるビスフェノールAの量が影響していることを示唆している。

5) 季節変動による影響

図－10は、新河岸川において、滝ノ下終末処理場放流口（測点②）で得られたビスフェノールAの濃度データを、採水した日にち順に並べたグラフである。このグラフから、継続的にビスフェノールAが存在していることは判るが、日によってその濃度にはばらつきが見られる。

これは、下水道の使用量、つまり原水の濃度によって減少率の値にばらつきが生じるためであり、処理に対する負荷の大きな夏期の方が大きな値を示している。

また、2001年7月15日のデータが最も低い値を示しているが、これは2001年7月15日のみが日曜日であるため、全体的な家庭排水等の処理水量が少なかったことが原因だと思われる。しかし、全体的な濃度は、食品衛生法に定められた溶出基準 2500(μg/l)よりは非常に少ない値である。



図一 1 1 収支式におけるKの値

6) ビスフェノールAの流下過程での収支

新河岸川におけるビスフェノールAの収支式を求める。ビスフェノールAの濃度を L (mg/l), 平均流速を U (m/日), 縦断方向の拡散係数を Dx (m²/日), 沈殿や吸着などによるビスフェノールA除去係数を K (1/日), 外部からのビスフェノールA負荷量を La (mg/l・日)とすると, 濃度 L は次式で表わすことができる。

$$\frac{\partial L}{\partial t} = Dx \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} - U \frac{\partial L}{\partial x} - KL + La \quad (1)$$

流れが, 定常状態で, 拡散項は無視できるとすると, (1) 式は

$$-U \frac{dL}{dx} - KL + La = 0 \quad (2)$$

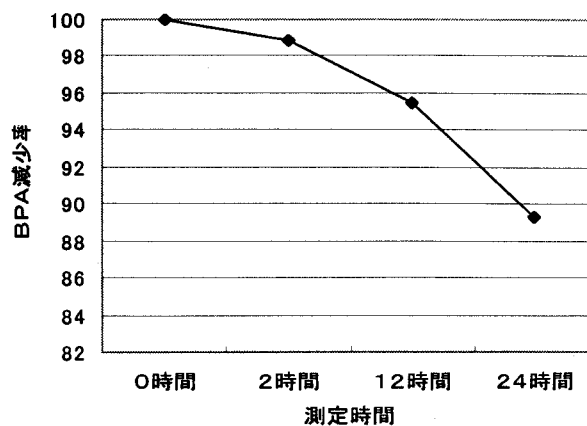
となる。上式を積分し, $x = 0$ において, $L = L_0$ とし, La を無視して, x/U は t であるので次式と表わすことができる。

$$L = L_0 \cdot e^{-Kt} \quad (3)$$

ここで, L を下流 (測点③) のビスフェノールA濃度, L_0 を滝ノ下 (測点②) のビスフェノールA濃度とおき, ビスフェノールAに対する K の値を求めてみたところ, $-0.0009 \sim 0.0030$ という結果となった (図一 1 1)。

また, 平均値は 0.0006 であり, BODの収支に用いられている常数 K と比較して, かなり小さな値となった。

BODについては 0.1 から, 大きいところでは 2.4 と幅広い数値を用いることが判っており¹⁰⁾, 新河岸川における, ビスフェノールAの数値は比較的低い範囲に集中していることが判った。このことは, 自然流下では, 除去があまり期待できないことを示唆している。



図一 1 2 水草によるBPA減少率

6. 水草及び微生物を用いたビスフェノールAの除去

1) 水草によるビスフェノールAの減少率

河川中におけるビスフェノールAの減少に水草が貢献できるのを見るために, 水草を用いた実験を行った。ビスフェノールAを約 0.1 (mg) 溶かした水溶液 900 (ml) に, 沈水植物である, トチカガミ科のオオカナダモ (アナカリス) を 3 房入れ, 除去能力を測定してみた。測定時間は, ビスフェノールAを入れてから, 2 時間後, 12 時間後, 24 時間後とした (図一 1 2)。

結果として, 初めのビスフェノールA濃度を 100 とすると, 24 時間後には 10.7% のビスフェノールAが除去されることが判った。

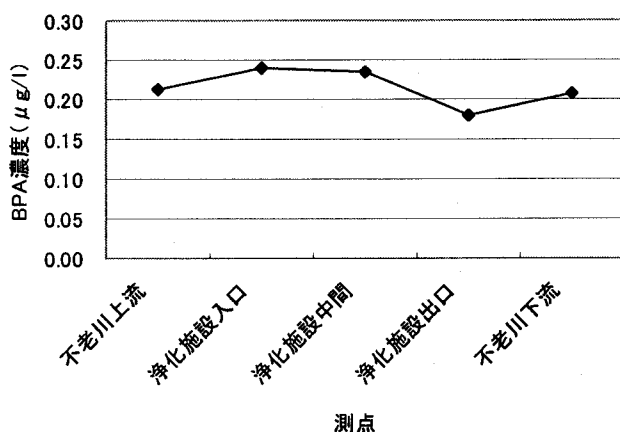
このことは, 水草は除去作用を持っており, 条件や利用する水草によっては, 更に減少率を上げることができる可能性を示唆している。

2) 河川中の微生物の働きを利用した除去

河川中において, 微生物によるビスフェノールA除去率を調べるために, 不老川において採水, 測定を行った。不老川は, 東京都瑞穂町から, 埼玉県入間市, 狭山市を流れ, 川越市で新河岸川に合流する全長約 17 km の一級河川である。

今回測定に用いた地点は, 狭山市に昭和 61 年に設置された全長 134.8 m の浄化施設 (処理量 14400 (m³/日)) であり, 不老川の水を浄化施設に引き込み, 礫間接触法にばっ気して, アメーバ類, ワムシ類など, 微生物の生息促進を計ることで, 水質の浄化を行っている。ここでは, この浄化施設の流入前後, また浄化施設途中におけるビスフェノールA濃度, 浄化施設を挟んだ不老川の上流側, 下流側でビスフェノールAを測定した。

図一 1 3 の結果のグラフより, 浄化施設入口から



図一13 微生物によるBPA除去

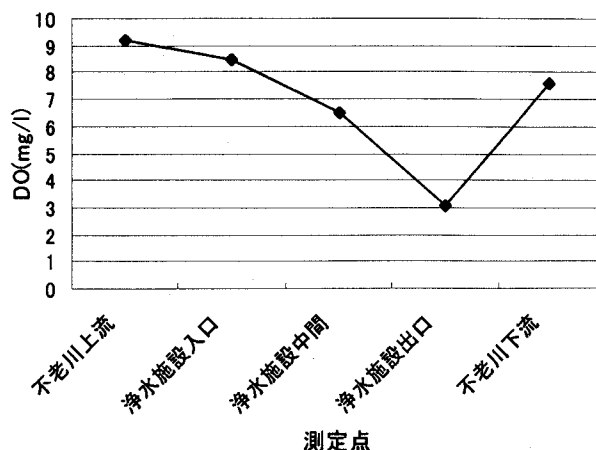
浄化施設出口にかけて、25.1%の除去を確認することができた。このことから、水草による除去よりも、より短時間でビスフェノールAを除去できることがわかった。これは、活性汚泥に使用されている微生物と、河川に存在する微生物が同じためだと思われる。また、各採水地点において、水質項目のDOを測定した(図一14)。出口付近でDO値が下がるが、これは、微生物によって酸素が消費されたためだと思われる。

7. 結論

- 1) 0.02~0.33(μg/l)という範囲で、非常に微量ではあるが新河岸川にビスフェノールAが存在することが判った。
- 2) また、滝ノ下終末処理場の処理水に含まれるビスフェノールA濃度は、0.21~0.29(μg/l)の範囲で検出された。これらの値は、現在の安全基準である食品衛生法の溶出基準 2500(μg/l)よりもはるかに低い値になっている。また、処理水からビスフェノールAが検出されたことにより、微量と思われるが、家庭排水にもビスフェノールAが含まれることが判った。しかし、処理水のビスフェノールA濃度に、時間的な変化を見ることはできなかった。
- 3) さらに、ビスフェノールAの除去に関しては、水草が効果を発揮する。しかし、微生物を用いた測定の方が短時間で、より多くのビスフェノールAを除去することができた。このことにより、水草・微生物を共に用いる浄化方法が有効であるといえる。

以上、本調査によって、新河岸川や終末処理場の処理水におけるビスフェノールAの存在を確認できた。しかし、河川水中での挙動や、河川への家庭排水の影響性については、詳細な検討の余地が残されている。

ビスフェノールAについては、現在その毒性について様々な議論がなされており、なかには、ラットに対してではあるが、低量の2.0(μg/l)でも影響があるという報



図一14 不老川・浄水施設内のDO値

告もされているため¹¹⁾、今回確認したような低濃度でも注意を払っておく必要があると考える。

また、行政の行っている調査も近年活発になってきてはいるが、すべての河川で行われているわけではない。それゆえ我々が、新河岸川で引き続き調査を行い、身近な河川におけるビスフェノールAの実態を把握していくことは、非常に重要なことだと考える。

謝辞：本研究は、東洋大学井上円了記念研究助成金を受けて実施された。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 安武宏一郎,中村佳代,福井吉孝:新河岸川におけるビスフェノールAの実態調査,第29回環境システム研究論文発表会, pp.105-110,2001.
- 2) 中村佳代,福井吉孝,植村三香:新河岸川上流部におけるビスフェノールA,第29回関東支部技術研究発表会, pp.210-211,2001.
- 3) 筏義人:環境ホルモン きちんと理解したい人のために, 講談社, pp.133,1998.
- 4) 経済産業省:化学物質促進法(PRTTR法)のHP, www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/
- 5) タケダ環境汚染診断薬 BPA ELISAキット使用説明書, 武田薬品工業株式会社
- 6) 吉田隆:環境ホルモン汚染対策ー測定・評価から企業対応までー, エヌ・ティー・エス, 1999.
- 7) 滝ノ下終末処理場パンフレット 川越市水道部
- 8) 東京都下水道局技術調査年報ー2002ー 東京都下水道局:平成12年度下水道における内分泌かく乱化学物質の実態調査結果HP, <http://www.gesui.metro.tokyo.jp/oshi/in115.htm>
- 9) 国土交通省:H12年度下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査の結果HP, www.mlit.go.jp/kasha/kisha01/04/040509_.html
- 10) 松梨順三郎:環境流体汚染 森北出版株式会社, 1993
- 11) 小島正美:ビスフェノールAの毒性 安全基準の見直し必要, 毎日新聞, 2000/4/27.
- 12) T.Colborn and D.Dumanoski and J.P.Myers 長尾力訳:奪われし未来, 翔泳社, 1997.

(2002.9.30受付)