

## VII-10

## 水環境中のビスフェノール A の挙動に関する基礎的研究

岩手大学工学部 学生員 ○日馬正貴 依田ちづる

正 員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

## 1. はじめに

人工的に合成された化学物質で、生体内に入るとホルモン様作用やホルモン拮抗作用を起こし内分泌系を攪乱する物質、いわゆる環境ホルモンが生体に悪影響を及ぼすことが報告されている。環境ホルモンと疑われている物質のひとつであるビスフェノール A は、樹脂の原料や安定剤、酸化防止剤、コーティング剤などに幅広く使用されており、環境中に広く存在していると考えられる。ビスフェノール A は疎水性のため、水中では他の物質に付着して移動すると思われる。そこで本研究では、ビスフェノール A の水環境における挙動を把握するための基礎段階として、粘土鉱物及び湖沼の底泥を用いたビスフェノール A の吸着実験と考察を行った。

## 2. 実験方法

## 2-1. 実験材料及び試薬類

吸着剤として粘土鉱物（日本粘土学会参考資料）のカオリン、イライト、モンモリロナイト、湖沼の底泥として岩手県盛岡市内の中規模の池（水深約 1.5m）から採取した底泥（含水率約 87%）の、湿潤状態のもの（湿潤土）と強熱残留物（強熱土）とを用いた。この強熱残留物は、湿潤土を 105℃ で 8 時間乾燥させた乾燥残留物（乾燥土）を、さらに 600℃ で 30 分強熱して得た。試薬類はアセトン及びヘキサンは特級、アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ（HPLC）試験用、ビスフェノール A は純度 98% 以上のもの、試料水の溶媒として超純水を用いた。

## 2-2. 器具類の洗浄と試料の作成

器具類は汚染の少ないガラス製のものを、図-1 に示した手順で洗浄して使用した。濾紙（5C、70mm）及び固相ディスク（ビスフェノール A 試験用）は、ガラスシャーレ内にて図-2 に示した手順で洗浄して使用した。試料水の作成及び採水は、洗浄したガラス器具を用いて図-3 に示した手順で行った。はじめに超純水をビーカーに 500ml とり、ビスフェノール A を 10 µg/l になるように添加し、添加から採水終了までマグネティックスターラーで攪拌を続けた。湿潤土の添加にあたっては、含水率が約 87% であるので、実際の添加重量は乾燥重量相当の重量になるように調節した。以下に表す湿潤土の濃度はこの乾燥土濃度に換算したものである。採水は 50ml ホールピペットを用いて、吸着剤添加前と、粘土鉱物による吸着試験では添加直後（0 分）、20 分、40 分、60 分、180 分後の計 6 回、湖沼の底泥による吸着試験では吸着剤添加直後（0 分）、10 分、20 分、30 分、60 分、180 分後の計 7 回行った。

## 2-3. 前処理及び分析

試料水からビスフェノール A を分離するための測定前処理は、洗浄したガラス器具、固相ディスク、濾紙を用いて、固相抽出法（ジーエルサイエンス固相抽出マニホールド及びガラスウェア）にて図-4 に示した手順で行った。器具をマニホールドにセットする際に固相ディスクの上に濾紙を重ねておき、吸引濾過器による通水とともに SS を濾過除去したのち、溶出前にこの濾紙をはずすことで SS に吸着したビスフェノール A の再溶出分の混入がないようにした。この方法で回収される溶出液は 5ml 弱であり、はじめの 50ml から 10 倍濃縮となる。この溶出液に含まれるビスフェノール A の濃度について、高速液体クロマトグラフ蛍光分析器（HPLC-RF、島津 CLASS-VP）を用いて測定と分析を行った。以下に表す濃度は 10 倍濃縮した状態での値である。また、試薬類、器具類、空気中などからの汚染はビスフェノール A の測定結果に大きく影響を及ぼすので、実際の試料による吸着試験と同時に、空試験として粘土鉱物・底泥それぞれにおいてビスフェノール A を添加せずに作成した試料について同様の操作と測定を行い、これに含まれるビスフェノール A の濃

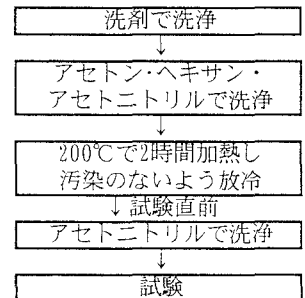


図-1 器具の洗浄方法

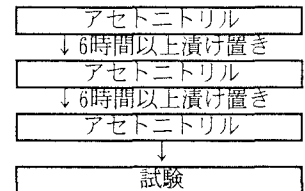


図-2 濾紙・固相ディスクの洗浄方法

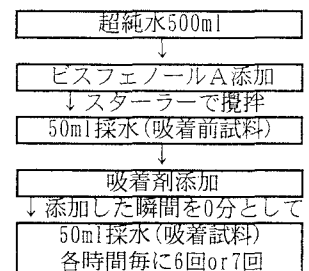


図-3 採水手順

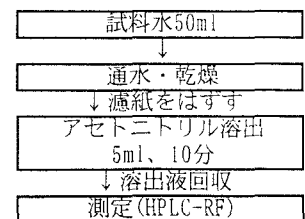


図-4 測定前処理方法

度をブランクとした。さらに回収試験として、超純水にビスフェノールAを3, 5, 7  $\mu\text{g/l}$  になるように添加したもの、及び無添加のもの(回収試験のブランク)について、固相抽出から同様の操作と測定を行い、これらに含まれるビスフェノールAの濃度からこの実験手法における回収率を調べた。これらのほか、底泥の湿潤土の上澄み液について固相抽出から同様の操作と測定を行って、また溶媒として用いたアセトニトリル、及び洗浄したガラス器具をアセトニトリルで濯いだ濯ぎ液を直接HPLCに注入して、それぞれに含まれるビスフェノールAの濃度も調べた。

### 3. 結果及び考察

回収試験結果を表-1に示した。回収率は概ね84~116%であった。また超純水、底泥の湿潤土の上澄み液、アセトニトリル、濯ぎ液のいずれからもビスフェノールAは検出されなかった。ビスフェノールAの粘土鉱物による吸着試験結果を表-2に、湖沼の底泥による吸着試験結果を表-3(1)、(2)に示した。粘土鉱物による吸着試験では、ブランクはほとんど検出されず、またビスフェノールAの吸着も見られ

なかった。湖沼の底泥による吸着試験では、ブランクは湿潤土、強熱土ともほとんど検出されず、またビスフェノールAの吸着は湿潤土のすべての濃度条件において見られた。この結果から、湖沼の底泥による吸着試験における吸着平衡濃度と単位重量あたりの吸着量を算出し、吸着等温線を作成して図-5に示した。

#### 4. まとめ

吸着等温線の形から、水環境におけるビスフェノールAの吸着のタイプはBET型であると考えられ、分子間力あるいは疎水性相互作用などの吸着力により多分子層吸着モデルを形成していると予測される。またビスフェノールAが粘土鉱物及び強熱土では吸着されず湿潤土では吸着されたことから、水環境におけるビスフェノールAの移送には有機物の存在及びその濃度が関係しているものと考えられる。

参考文献) 竹内節 吸着の化学 産業図書

(2) 井出哲夫 水処理工学 技報堂

表-1 回収試験結果

| 試料名                         | 濃度( $\mu\text{g/l}$ ) | 回収率(%) |
|-----------------------------|-----------------------|--------|
| 超純水ブランク-1                   | N.D.                  | —      |
| 超純水ブランク-2                   | N.D.                  | —      |
| 超純水ブランク-3                   | N.D.                  | —      |
| 超純水+BPA3 $\mu\text{g/l}$ -1 | 34.7                  | 115.7  |
| 超純水+BPA3 $\mu\text{g/l}$ -2 | 25.2                  | 84.0   |
| 超純水+BPA3 $\mu\text{g/l}$ -3 | 26.3                  | 87.6   |
| 超純水+BPA5 $\mu\text{g/l}$ -1 | 56.6                  | 113.1  |
| 超純水+BPA5 $\mu\text{g/l}$ -2 | 57.1                  | 114.2  |
| 超純水+BPA5 $\mu\text{g/l}$ -3 | 56.5                  | 113.0  |
| 超純水+BPA7 $\mu\text{g/l}$ -1 | 62.5                  | 89.3   |
| 超純水+BPA7 $\mu\text{g/l}$ -2 | 59.1                  | 84.4   |
| 超純水+BPA7 $\mu\text{g/l}$ -3 | 60.4                  | 86.3   |

表-2 粘土鉱物による吸着試験結果

| 時間(分) | 吸着剤濃度       |      |             |      |                 |      |
|-------|-------------|------|-------------|------|-----------------|------|
|       | カオリン100mg/l |      | イライト100mg/l |      | モンモリロナイト100mg/l |      |
|       | BPA添加       | ブランク | BPA添加       | ブランク | BPA添加           | ブランク |
| 粘土添加前 | 102.0       | N.D. | 108.1       | N.D. | 106.8           | N.D. |
| 0     | 100.3       | N.D. | 109.5       | N.D. | 107.9           | N.D. |
| 20    | 100.2       | N.D. | 112.0       | 0.2  | 144.2           | N.D. |
| 40    | 108.5       | N.D. | 113.7       | N.D. | 108.8           | N.D. |
| 60    | 101.3       | N.D. | 103.7       | 0.5  | 119.3           | N.D. |
| 180   | 107.7       | 0.2  | 101.0       | N.D. | 116.2           | N.D. |

表-3 (1) 底泥による吸着試験結果

| 時間(分) | 吸着剤濃度   |      |         |      |         |
|-------|---------|------|---------|------|---------|
|       | 強熱土1g/l |      | 強熱土5g/l |      | 湿潤土5g/l |
|       | BPA添加   | ブランク | BPA添加   | ブランク | BPA添加   |
| 底泥添加前 | 110.9   | N.D. | 110.5   | N.D. | 85.1    |
| 0     | 123.8   | N.D. | 89.6    | N.D. | 35.7    |
| 10    | 126.8   | N.D. | 69.4    | N.D. | 38.0    |
| 20    | 102.2   | N.D. | 90.6    | N.D. | 44.7    |
| 30    | 122.1   | N.D. | 109.4   | N.D. | 43.9    |
| 60    | 120.6   | N.D. | 99.3    | N.D. | 42.1    |
| 180   | 107.8   | N.D. | 105.5   | N.D. | 35.8    |

表-3 (2) 底泥による吸着試験結果

| 時間(分) | 吸着剤濃度     |           |         |         |
|-------|-----------|-----------|---------|---------|
|       | 湿潤土0.1g/l | 湿潤土0.5g/l | 湿潤土1g/l | 湿潤土3g/l |
|       | BPA添加     | BPA添加     | BPA添加   | BPA添加   |
| 底泥添加前 | 100.4     | 94.2      | 109.5   | 114.3   |
| 0     | 87.3      | 38.5      | 77.6    | 64.4    |
| 10    | 99.1      | 68.8      | 71.1    | 60.4    |
| 20    | 92.6      | 78.6      | 69.4    | 73.4    |
| 30    | 90.0      | 65.6      | 90.0    | 58.1    |
| 60    | 83.6      | 80.4      | 78.0    | 66.8    |
| 180   | 91.4      | 71.7      | 70.2    | 52.6    |

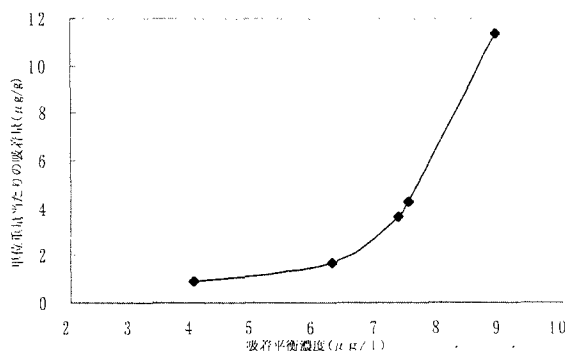


図-5 湿潤土の吸着等温線