

VII-24

水環境中のビスフェノール A の吸着機構について

岩手大学工学部 学生員 ○日馬正貴 藤林諭吏

正 員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

水辺空間の親水機能や環境機能を高める整備や保全が注目されている現在、水環境の基盤の主要な要素である水質の化学的汚染や有機汚濁等に対する研究や対策は重要である。著者らは、過去に化学的汚染のうち近年注目されている環境ホルモンのひとつであるビスフェノール A (以下 BPA) について、水環境中での挙動を把握するための基礎段階としての実験と考察を行なった¹⁾。本研究では引き続いてこれを踏まえた吸着試験を行ない、水環境中の BPA の吸着機構と移動分布についての考察を行なった。

2. BPA 吸着実験

BPA は疎水性であるため、水中では他の物質に付着して移動すると考えられる。そこで BPA の水環境中における吸着対象を調べるための BPA 吸着実験を行なった。

2-1. 実験方法

2-1-1. 実験材料、試薬類、器具類

本実験に用いる吸着剤は、岩手県盛岡市内の池から採取した底泥(含水率約 79.5%、有機物含有率約 3.8%、その他約 16.7%)及び一般園芸用の腐葉土(含水率約 54.3%、有機物含有率約 28.7%、その他約 17.0%)の、それぞれの湿潤状態のもの(湿潤土)、湿潤土を 120℃で 3 時間加熱乾燥させたもの(乾燥土)、乾燥土をさらに 600℃で 30 分強熱して得た強熱残留物の合計 6 種類を用いた。BPA は純度 99%以上のもの、試薬類は HPLC 試験用、試料水の溶媒として超純水を用いた。器具類は、汚染の少ないガラス製のものを洗浄して使用した。固相ディスク (HPLC 試験用) 及び濾紙 (5C、70mm) は、ガラスシャーレ内にてアセトニトリルに 6 時間以上漬け置きして洗浄コンディショニングをしてから使用した。

2-1-2. 試料水の作成と採水

本実験における吸着試験の実験条件を表-1 に示した。これに基づいて、試料水の作成と採水は図-1 に示した手順にて行なった。超純水 1000ml をビーカーにとり、そこに吸着剤を各条件の設定濃度になるよう添加したもののそれぞれに BPA を 10 $\mu\text{g/l}$ になるように添加し、実験終了までマグネティックスターラーで攪拌を続けた。採水は 50ml ホールピペットを用いて、BPA 添加前と、BPA 添加時を 0 時間としてからの設定時間経過ごとに行なった。

2-1-3. 前処理及び分析

採水した試料水から BPA 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、固相抽出法にて図-2 に示した手順にて行なった。採水後に BPA の吸着剤への吸着が進行しないよう速やかに固相抽出を施した。また、器具をセットする際に濾紙を固相ディスクの上に重ねておき、吸引濾過による通水時に固相ディスクへの BPA の吸着と同時に濾紙による浮遊粒子状物質 (SS) の濾過除去を行なった。吸引濾過終了後に濾紙のみはらずして SS に吸着した BPA の再溶出分の混入がないようにしたのち、固相ディスクに吸着された BPA をアセトニトリル 5ml にて抽出し、溶出液を回収し測定試料とした。この溶出液に含まれる BPA 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) を用いて測定と分析を行なった。また、これらの本試験に先立ち予備試験として、溶出に用いるアセトニトリルに BPA が含まれているかどうかを調べる空試験と、超純水 1000ml に BPA を 10 $\mu\text{g/l}$ 、20 $\mu\text{g/l}$ になるように添加したものと無添加のもの(ブランク)について三本ずつ、固相抽出から同様の操作と測定を行な

表-1 BPA吸着試験の実験条件

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
吸着剤の種類	底泥			腐葉土		
	湿潤土	乾燥土	強熱残留物	湿潤土	乾燥土	強熱残留物
添加量(g)	26.10	5.37	4.36	3.50	1.60	0.59
有機物濃度(g/l)	1.0		1.0相当	1.0		1.0相当
BPA添加量(μg/l)	10					
採水時間(minute)	ブランク、10、30、60、90					

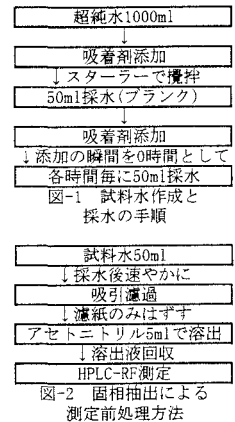


図-2 固相抽出による測定前処理方法

表-2 空試験及び回収試験結果

試料名	濃度 ($\mu\text{g/l}$)	回収率 (%)
アセトニトリル	N.D.	—
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+BPA10 $\mu\text{g/l}$ -1	105.9	105.9
超純水+BPA10 $\mu\text{g/l}$ -2	104.1	104.1
超純水+BPA10 $\mu\text{g/l}$ -3	106.3	106.3
超純水+BPA20 $\mu\text{g/l}$ -1	211.6	105.8
超純水+BPA20 $\mu\text{g/l}$ -2	215.4	107.7
超純水+BPA20 $\mu\text{g/l}$ -3	198.3	99.2

(「濃度」は10倍濃縮後の測定値)

表-3 底泥のBPA吸着試験結果

時間 (minute)	No. 1	No. 2	No. 3
ブランク	N.D.	N.D.	N.D.
10	84.7	88.8	100.9
30	76.2	80.6	104.5
60	73.8	77.4	98.9
90	65.1	72.0	100.1

(「濃度」は10倍濃縮後の測定値)

表-4 腐葉土のBPA吸着試験結果

時間 (minute)	No. 4	No. 5	No. 6
ブランク	N.D.	N.D.	N.D.
10	90.1	84.3	89.9
30	74.5	77.9	86.5
60	72.9	71.6	86.0
90	69.3	70.9	85.8

(「濃度」は10倍濃縮後の測定値)

い、この実験手法における回収率を調べる回収試験を行なった。

2-2. 結果及び考察

空試験及び回収試験の結果を表-2 に示した。本研究に用いたアセトニトリル及び超純水からは BPA は検出されず、また、回収率は約 99～107% であった。

池の底泥による BPA 吸着試験の結果を表-3 に、腐葉土による BPA 吸着試験の結果を表-4 にそれぞれ示した。いずれの条件においてもブランクは検出されなかった。底泥に対する BPA の吸着は、有機物を含む湿潤土、乾燥土に対しては見られ、有機物を含まない強熱残留物に対しては見られなかった。一方、腐葉土に対する BPA の吸着は、その吸着量に差はあるものの全ての条件においてみられた。

3. 吸着平衡実験

BPA の水環境における移動分布機構を明らかにするための基礎段階として、吸着平衡濃度とそれに至るまでの時間、及び吸着型を調べるための吸着平衡実験

表-5 吸着平衡試験の実験条件

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
吸着剤の種類	底泥湿潤状態				腐葉土湿潤状態			
添加量(g)	2.61	7.83	13.05	26.10	0.35	1.05	1.75	3.50
有機物含有率(%)	3.83				28.73			
有機物濃度(g/l)	0.1	0.3	0.5	1.0	0.1	0.3	0.5	1.0
BPA添加量(μg/l)	20							
採水時間(hour)	ブランク、1、3、6、9、12、15							

を行なった。

表-6 湿潤土による吸着平衡試験結果

時間 (hour)	No. 1 0.1g/l	No. 2 0.3g/l	No. 3 0.5g/l	No. 4 1.0g/l
ブランク	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	190.5	177.8	167.8	144.3
3	183.3	161.6	159.6	117.3
6	174.3	155.0	138.1	93.8
9	168.4	150.0	112.2	81.8
12	164.9	130.0	117.2	70.5
15	165.2	131.2	109.9	71.1

表-7 腐葉土による吸着平衡試験結果

時間 (hour)	No. 5 0.1g/l	No. 6 0.3g/l	No. 7 0.5g/l	No. 8 1.0g/l
ブランク	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1	192.6	167.2	157.4	166.2
3	184.1	165.0	136.2	118.2
6	173.0	156.7	122.7	83.5
9	177.0	136.9	106.2	79.3
12	174.9	136.8	102.8	75.6
15	176.2	138.1	103.7	76.5

3-1. 実験方法

本実験における吸着試験の実験条件を表-5 に示した。他の条件(試薬類、器具類、試料水の作成と採水、前処理、分析)は BPA 吸着試験と同様にして吸着試験を行なった。

3-2. 結果及び

考察

池の底泥に

よる吸着平衡試験の結果と経時変化グラフを表-6、図-3 に、腐葉土によるものを表-7、図-4 にそれぞれ示した。いずれの条件においてもブランクは検出されず、また BPA の吸着量は吸着剤濃度の増加に伴って増加する傾向が見られた。BPA が吸着平衡に至る時間はおよそ 6～10 時間程度であり、吸着剤濃度の増加に伴って幾分長くなる傾向が見られた。池の底泥と腐葉土それぞれの吸着等温線を図-5、図-6 に示した。

4. まとめ

疎水性である BPA が底泥及び腐葉土の湿潤状態、乾燥状態のもの(有機物を含む)に吸着したことから、BPA は水環境において有機物に対し疎水性相互作用等の物理吸着をしながら移動分布していると予測される。一方で腐葉土の強熱残留物(有機物を含まない)に対しても吸着したことから、吸着対象によっては静電引力等の化学吸着をすることも考えられる。

[参考文献]

- 1) 日馬他 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 平成 12 年度東北支部技術研究発表会 講演概要 VII-10 P738-739
- 2) 竹内 節 吸着の化学 産業図書