

明星大学大学院理工学研究科土木工学専攻 ○小川 明宏
明星大学理工学部 田中 修三

1. はじめに

近年、内分泌かく乱作用の疑いがあるアルキルフェノール類 (AP) が全国の河川などで検出されている。AP は一般に水溶性が低く、疎水性が高いことから、水環境中では浮遊物質への吸着を考慮しなければならない。そこで、浮遊物質からの AP の抽出を超音波-液々抽出、還流冷却抽出、ソックスレー抽出で行い、同一試料に対する抽出効率の比較検討を行うことにした。浮遊物質としてカオリンおよび活性汚泥を用い、AP として 4-*t*-ブチルフェノール (4-*t*-BP)、4-*t*-オクチルフェノール (4-*t*-OP)、4-ノニルフェノール (4-NP) の抽出方法を検討した。また、河川水や下水処理場における AP の実態調査も行った。

2. 実験方法

浮遊物質試料として、200℃で5時間以上加熱しておいたカオリンを純水に 1000mg/L となるように添加したものをカオリン懸濁水とした。活性汚泥混合液を 1000mg/L SS 程度に調整したものを活性汚泥試料とした。試料を pH 調整後、ガラスファイバーろ紙 (1μm) でろ過し (活性汚泥については遠心分離も行った)、ろ紙上の残留物を浮遊物質試料、ろ液を水試料とし、図1の前処理手順で抽出した。ただし、活性汚泥試料における抽出溶媒はジクロロメタンを使用した。

AP の同定・定量は GC-MS-SIM で行った。GC は HP6890、MS は HP5973、カラムは HP-5 MS を用いた。カラム昇温は 60℃ (1 分)→10℃/分→280℃ (5 分)、注入口温度 280℃、イオン源温度 250℃である。また、内部標準法を用い、内部標準物質 (IS) としてナフタレン-*d*₈ (1mg/L ヘキサン溶液) を使用した。定量限界は定量限界付近濃度を 5 回分析し、その標準偏差の 10 倍を定量限界とすると、1000 倍濃縮した場合で 4-*t*-BP と 4-*t*-OP が 0.03 μg/L、4-NP が 0.15 μg/L である。

使用した試薬はすべて特級を用い、NaCl と Na₂SO₄ は 550℃で4時間以上加熱したものを用いた。また、純水はヤマト科学 (株) 超純水製造装置 (WQ501) を用いて製造した。固相抽出には Waters 製 Sep-Pack tC18 を用いた。Sep-Pack はメタノール、酢酸メチル、純水を順番に 10mL づつ通水し、コンディショニングした。ロータリーエバポレーターはヤマト科学 (株) RE400 を使用した。クリーンアップ用シリカゲルカラムは、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル¹⁾に沿って製造した。

3. 結果および考察

3. 1 浮遊物質からのアルキルフェノール類の抽出

カオリン懸濁水に AP (アセトン溶液) を 10 μg/L になるように添加し、12 時間攪拌 (水温 28℃程度) したものを試料とした。この試料を図1の前処理手順で抽出し、得られた結果を表1に示す。カオリン懸濁水の回収率は水試料と浮遊物質試料を足しあわせたものである。

純水に対する回収率は 4-*t*-BP が 55.8%、4-*t*-OP が 87.8%、4-NP が 95.3% であり、カオリン懸濁水の場合、4-*t*-BP と 4-*t*-OP において純水より水試料の方が高い濃度を示したが、原因は不明である。各抽出法の回収率はおおむね 90~120% の範囲で、抽出法による大きな差はみられなかった。しかし、いずれの抽出法でも 4-NP 回収率が 100% を超えたが、ソックスレー抽出は約 10% の超過で、最も超過が少なかった。以上のことから、以後の抽出操作はソックスレー抽出で行うこととした。

また、ソックスレー抽出において、AP のカオリンへの吸着量は 4-t-BP が 0.3%、4-t-OP が 1.7%、4-NP が 24.7%となり、4-NP が最も吸着されることがわかった。

表 1 浮遊物質からの抽出方法の比較

		4-t-BP				4-t-OP				4-NP			
		最大値	最小値	平均値	回収率	最大値	最小値	平均値	回収率	最大値	最小値	平均値	回収率
		μg/L			%	μg/L			%	μg/L			%
純水		5.79	5.39	5.58	55.8	9.32	8.31	8.78	87.8	10.40	8.70	9.53	95.3
カオリン 懸濁水	水試料	9.74	7.93	8.87		12.04	8.92	10.11		7.87	9.18	8.38	
	超音波-液々抽出	ND	ND	ND	88.7	0.32	ND	0.15	102.6	4.95	2.52	3.62	120.0
	還流冷却抽出	ND	ND	ND	88.7	ND	ND	ND	101.1	6.44	1.56	3.68	120.6
	ソックスレー抽出	0.08	ND	0.03	89.0	0.39	ND	0.18	102.9	4.16	1.04	2.75	111.3

(注) カオリン懸濁水の回収率は水試料と遊物質試料を足しあわせたものである。

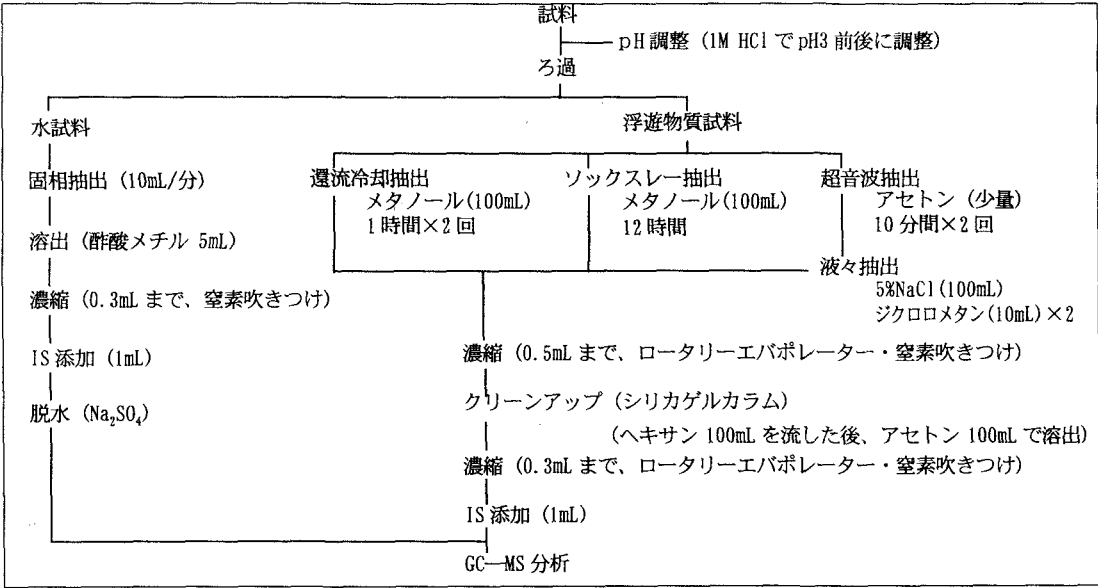


図 1 前処理手順

3. 2 カオリンへの AP 吸着

水温を 20℃にコントロールし、カオリン懸濁水に AP (アセトン溶液) を 10 μg/L になるように添加し、0.5、2、6、12 時間攪拌吸着させ、浮遊物質から AP をソックスレー抽出で抽出した。その結果を図 2 に示す。

4-NP は 2 時間でほぼ吸着平衡に達したが、4-t-BP と 4-t-OP の吸着量はわずかであり、時間変化もあまり見られなかった。4-NP の吸着平衡時の吸着量は約 4.3 μg/g であり、この実験では先の表 1 のソックスレー抽出結果の最大値に近い値を示した。

3. 3 河川および下水処理場における調査

河川調査として、多摩川府中四谷橋で採水した試料の分析結果を表 2 に示す。4 月、9 月どちらの

調査においても 4-NP のトータル濃度は約 1.5 $\mu\text{g/L}$ で、浮遊物質に 50～70% が吸着されていた。磯部²⁾らの調査では 5～60% が浮遊物質に吸着されており、これらよりも若干高い値であった。また、4-t-OP が 0.04 $\mu\text{g/L}$ 存在したが、4-t-BP は検出されなかった。

次に、東京都 A 下水処理場（合流式）において、流入水、エアレーションタンク、放流水の調査も行った。その結果を表 3 に示す。エアレーションタンクの 4-NP は晴天時と雨天時を較べると晴天時の方が水試料で約 11 倍、浮遊物質で約 2 倍の濃度であり、降雨によって大きく変動することが分かった。雨天時のデータを基に水試料の 4-NP 除去率を見てみると、エアレーションタンクまでの工程で 89% 除去されているが、それ以降の工程ではあらたに除去されていない。浮遊物質も含めてトータルとしてみると、エアレーションタンクまでで 38%、放流水で 74% の除去率となる。

また、流入水中の SS は最初沈殿池までですべて除去されると仮定すると、水中の 4-NP はほぼ全量がエアレーションタンク内で活性汚泥に吸着され、余剰汚泥として系外に排出されていると考えられる。

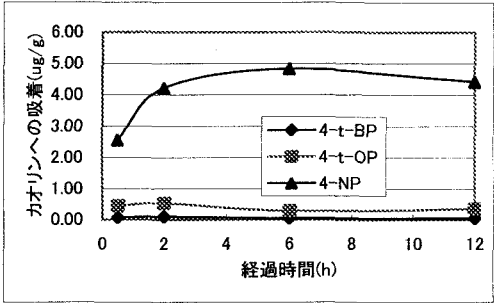


図 2 カオリンへの AP 吸着

表 2 多摩川府中四谷橋における調査（単位： $\mu\text{g/L}$ ）

		4-t-BP	4-t-OP	4-NP	備考
4 月	水	ND	0.04	0.48	
	浮遊物質	ND	ND	1.04	
9 月	水	ND	ND	0.75	前日 降雨
	浮遊物質	ND	0.04	0.79	

表 3 東京都 A 下水処理場（合流式）における調査（8・9 月調査）

（単位： $\mu\text{g/L}$ ）

		流入水			エアレーションタンク			放流水		
		4-t-BP	4-t-OP	4-NP	4-t-BP	4-t-OP	4-NP	4-t-BP	4-t-OP	4-NP
晴天時	水	—	—	—	ND	0.20	8.60	—	—	—
	浮遊物質	—	—	—	0.07	0.28	13.30	—	—	—
雨天時	水	ND	ND	7.16	0.06	0.14	0.78	ND	ND	0.86
	浮遊物質	0.05	0.10	5.54	0.05	0.29	7.12	0.03	0.11	2.47

4. まとめ

各抽出法による浮遊物質からの AP 抽出効率に大きな差はなかった。カオリンに対して 4-NP はよく吸着したが、4-t-BP と 4-t-OP はあまり吸着しなかった。多摩川の実態調査の結果、4-NP の 50～70% は浮遊物質に吸着されていることがわかり、環境調査を行う場合は浮遊物質への吸着を考慮する必要があることが確認された。また、下水処理場においては水試料中の 4-NP 除去率の高いものの、活性汚泥に吸着されて系外に排出されていることがわかった。

【参考文献・引用文献】

- 1) 環境庁：外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル，1998
- 2) 磯部・佐藤・小倉・高田：GC-MS を用いたノニルフェノールの分析と東京周辺の水環境における分布，水環境学会誌，22，118-126，1999