

香川県の河川水における界面活性剤LAS, ビスフェノールA およびノニルフェノールについて

獅々堀彊*, 加太英明, 岡崎尋美, 岡野亜希子

香川県立医療短期大学臨床検査学科

Surfactant LAS, bisphenol A and nonylphenol in the river water at Kagawa prefecture

Tsuyoshi Shishibori*, Hideaki Kabuto, Hiromi Okazaki, Akiko Okano

Department of Medical Technology, Kagawa Prefectural College of Health Sciences

Abstract

Recently, considerable attention has been paid to chemicals that are used for daily life, are put out to the environment, and influence living things. We examined the concentrations of surfactant LAS (Linear Alkylbenzene Sulfonate) included in a synthetic detergent for washing about the water of 27 rivers in the Kagawa prefecture. The averaged LAS concentrations of all rivers were high in winter and spring and were low in summer and autumn. The LAS amount of Banya River, Ume River, Benten River, Tsumeta River, and Gobou River were always high. The water of Gobou River where the highest LAS concentration had been indicated was investigated by eight points of the valley. As a result, the LAS concentration rose by becoming to the downstream. It is deduced that LAS remains in the river because the inflow increase of drain containing LAS by the urbanization exceeded the decomposition ability by the microorganism in the river.

Bisphenol A (BPA), heptylphenol (HP) and nonylphenol (NP) are noticed as endocrine disruptors. Then, the amounts of BPA, HP and NP in the rivers of the prefecture were examined. BPA was detected in 17 of 27 rivers and the value was comparatively high in Banya River, Ume River, Benten River, Shin River and Gobou River. Because HP and NP were hardly observed, pollution is thought to be low now.

In addition, the concentrations of metals Cd, Ni, Pb and Fe in the above 27 rivers were examined. The quality of water was kept good for these metals.

Key words : 環境汚染 (environmental pollution),
内分泌攪乱化学物質 (endocrine disruptors),

*連絡先: 〒761-0123 香川県木田郡牟礼町大字原281-1 香川県立医療短期大学臨床検査学科

*Corresponding address: Department of Medical Technology, Kagawa Prefectural College of Health Sciences,
281-1 Hara, Mure-cho, Kita-gun, Kagawa, 761-0123, Japan

合成洗剤(synthetic detergent),
ビスフェノールA(bisphenol A),
河川水(river water)

はじめに

洗剤による水環境汚染は、石けんの消費が減り、合成洗剤の消費が上昇した1962年頃から始まった。近年では、合成洗剤は年間約86万トン、石けんは約4万トンが消費されている¹⁾。初期には、分岐型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ABS)が生産されたが、分岐型ABS系合成洗剤は、炭素鎖の枝分かれのため、微生物による分解が困難であり、“川の発泡”などの水汚染を引き起こした。この問題に対応して、アルキル鎖が直鎖型になったLAS(Linear Alkylbenzene Sulfonate)系合成洗剤が開発された。LASは、分岐型ABS(ハード型)よりも生分解がよいので、ソフト型ABSと呼ばれている²⁾。LASは生分解性が改善された洗剤であるが、我国では、①河川の流れが急で、距離が短く、水量が少ないので、河川内での生分解性の効果はよくない、②平地面積当りの家庭用合成洗剤消費量が世界一である、③下水道、下水処理場の普及が遅れている、などの点から河川において完全に分解されない可能性がある²⁾。本県の河川の場合もこれらの点が全て当てはまり、しかも河川水はほぼ閉鎖された水域である瀬戸内海に流入するので、水生生物への影響が憂慮される。

また近年、内分泌攪乱化学物質(Endocrine Disruptors; EDs)、いわゆる環境ホルモンが問題となっている^{3,4)}。EDsは本来、身体の中では産生されない化学物質であり、“動物の生体内に取り込まれた場合に、本来その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質”と定義されており⁵⁾、その生殖系、免疫系、神経系への影響が取りざたされている。これまでに、有機スズ化合物によるイボニシのインボセックス⁶⁾、ノニルフェノール(NP)による淡水魚ローチの雌性化⁷⁾、DDTによるワニのペニスの矮小化⁸⁾、PCBによるシロイルカの個体数の減少、免疫機能の低下⁹⁾など、魚貝類、爬虫類、海獣などの野生生物については、その異常とEDsとの因果関係について多くの報告がなされている。ヒトに対しては、その影響について確たる証拠はまだ報告されていないが、環境庁は内分泌攪乱作用が疑われる化学物質として67種の物質

を挙げており¹⁰⁾、環境におけるそれら化学物質の実態を明らかにしておくことは不可欠である。

以上のような背景のもとに、我々は、県内の27河川の河川水におけるLASの濃度を調べるとともに、内分泌攪乱作用が疑われる物質¹⁰⁾のうちのビスフェノールA(BPA)、NPおよびヘプチルフェノール(HP)の存在量を調べたので報告する。

方 法

採水場所・方法

LASについては、2001年1月から2002年10月までの2年間、3ヶ月毎に、その月の初旬に香川県内の27河川(図1)の河口付近において採取した。また、BPA、NPおよびHPについては2002年7月に同様に採水して分析した。

界面活性剤LASの分析

LASは弱陰イオン交換系固相抽出カラム(Bond Elute DEA, LRC type, 500mg/10mL, Varian Co, USA)を用いて抽出し¹¹⁾、高速液体クロマトグラフ(Shimadzu Co, LC-10AVP)で測定した。すなわち、メタノール6mL、精製水6mLで固相抽出カラムを

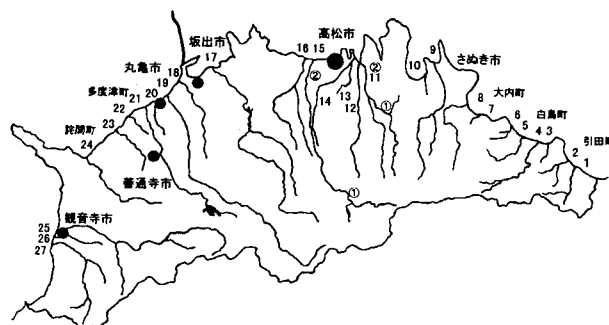


Fig. 1 Water collection points of 27 rivers in Kagawa prefecture.

Name of rivers 1 : Umayado, 2 : Koumi, 3 : Naka, 4 : Minato, 5 : Yota, 6 : Banya, 7 : Ume, 8 : Tsuda, 9 : Kabe, 10 : Benten, 11. Sin, 12 : Kasuga, 13 : Tsumeta, 14 : Gobou, 15 : Koutou, 16 : Honzu, 17 : Aya, 18 : Daisoku, 19 : Doki, 20 : Nishi-shioiri, 21 : Kanakura, 22 : Sakura, 23 : Hirota, 24 : Takase, 25 : Saita, 26 : Ichinotani, 27 : Kunita

前処理し、採取した河川水をろ紙でろ過し、その200 mLを吸引マニホールド (GLサイエンス, GL-SPE) によって固相抽出カラムに流してLASを結合させた。ついで、精製水 6 mL, メタノール 6 mLで洗浄し、2%アンモニアを含むメタノール 6 mLで溶出し、窒素气流で濃縮乾固した。HPLC移動相400 μ Lを加え、HPLC測定試料溶液とした。HPLCはODSカラム (TSKgel ODS-80TM, 4.6 x 250mm) を用い、0.1 M NaClO₄とアセトニトリルの混合溶液 (4 : 6) を移動相とし、流量1.0mL/min, 検出波長220nmで測定した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ソフト型, 東京化成工業) を標品としてLASを定量した。

河川水中のBPA, *p-n*-NPおよび*p-n*-HPの測定

BPA, *p-n*-HPおよび*p-n*-NPの測定は、前報¹²⁾と同様に試料水から固相抽出法によって抽出し、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS-QP5050A, 島津) を用いて測定した。

Cd, Ni, PbおよびFeの分析

Cd, Ni, PbおよびFeは偏光ゼーマン原子吸光度計 (Z-5300, 日立) を用いて測定した。

結 果

合成洗剤LASと河川水抽出物の比較

現在使用されている洗濯用合成洗剤のLASと河川水抽出物のLASの構成を知るために、HPLCを測定した (図2)。河川水 (D) に認められる各ピークの保持時間は、市販の洗濯用合成洗剤 (A, B, C) のそれらと一致しており、また標品のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ソフト型) (E) と一致していた。

河川水のLAS濃度

次に、合成洗剤の河川水における残存状況を知るために、図1に示した県内27の河川について2001年1月から2002年10月までの2年間、3ヶ月毎にLAS濃度を測定した (表1)。各河川の濃度を比較するために、2年間8回の測定値の平均を算出し、LASの項 (表1, Avg. I) に示した。平均LAS濃度が最も高いのは14御坊川であり、60 μ g/Lを越える河川は6番屋川, 7梅川, 10弁天川, 13詰田川を含む5河川であった。その他に、3中川, 11新川, 26一の谷川が比較的高かった。また、河川水のLAS濃度は採水の時期により大きな変化が見られた (表1)。そこで、全河川のLAS濃度の季節変化を知るために、2年間8回の測定時期毎の平均を算出し、LASの項

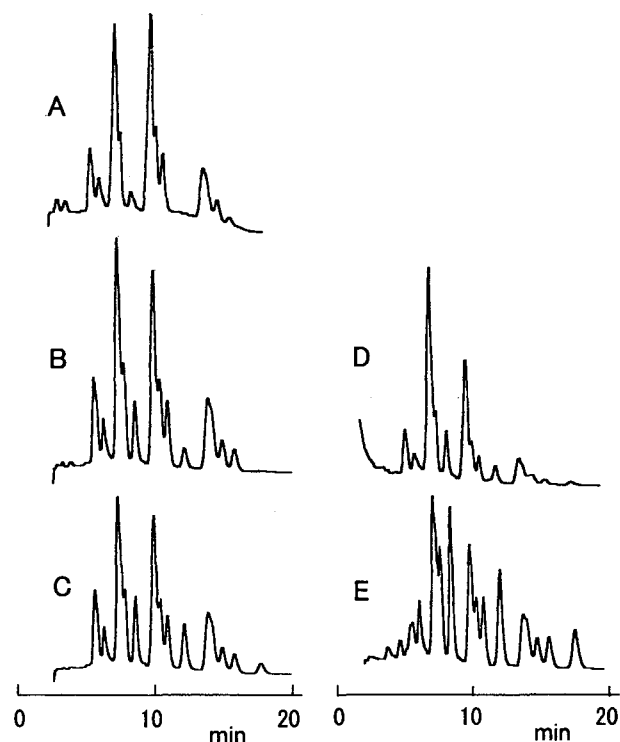


Fig. 2 HPLC of commercially available synthetic detergents for family use (A, B and C), an extract (D) from water of Gobou River and dodecylbenzene-sulfonate (soft type) (E). HPLC was performed on ODS column (4.6 x 250mm) under conditions of 0.1M NaClO₄/acetonitrile (4 : 6 v/v), flow rate of 1.0mL/min and detection at 220nm.

(表1, Avg. II) に示した。

また、香川用水の取水源である池田ダム (徳島県池田町), 27杵田川の水源である豊稔池および高松市下水処理水について2001年10月に測定したところ、池田ダム (LAS 6 μ g/L), 豊年池 (LAS 11 μ g/L) および下水処理水 (LAS 3 μ g/L) であった。

BPA, *p-n*-HPおよび*p-n*-NP濃度

2002年7月にBPA, *p-n*-HPおよび*p-n*-NP濃度を測定した。BPAは27河川のうち17河川で検出され (表1), 10河川では検出限界 (4 ng/L) 以下であった。最高濃度を示した河川は14御坊川であった。

p-n-NPおよび*p-n*-HPは17綾川, 25財田川 (表1), 14御坊川 (表2) で観測されたのみで、他の河川では検出限界 (4 ng/L) 以下であった。

Cd, Ni, PbおよびFe濃度

Feは2002年4月および7月の測定において全ての採水点で観測され、両月の全河川の平均濃度はそれぞれ0.06および0.13mg/Lであった。測定値が0.1 mg/L以上を示す河川は、6番屋川, 10弁天川, 12春日川, 13詰田川, 23弘田川の5河川であった (表

Table 1 Concentrations of LAS, BPA, HP, NP and Fe in the river water at Kagawa prefecture

River		LAS ($\mu\text{g/L}$)									BPA (ng/L)	HP (ng/L)	NP (ng/L)	Fe (mg/L)	
No.	Name	2001				2002				Avg I *1	2002	2002	2002	2002	
		Jan.	Apr.	Jul.	Oct.	Jan.	Apr.	Jul.	Oct.		Jul.	Jul.	Jul.	Apr.	Jul.
1	Umayado	30	13	13	11	22	16	13	11	16	20	nd	nd	0.08	0.06
2	Koumi	11	31	3	6	15	17	6	1	11	7	nd	nd	0.04	0.32
3	Naka	—	—	—	62	25	17	10	20	27	9	nd	nd	0.01	0.18
4	Minato	67	15	2	6	40	14	8	2	19	nd	nd	nd	0.06	0.06
5	Yota	2	12	*3	7	64	7	6	3	15	nd	nd	nd	0.06	0.06
6	Banya	114	301	63	13	152	101	17	16	97	400	nd	nd	0.12	0.29
7	Ume	115	145	74	29	76	31	24	34	66	60	nd	nd	0.04	0.07
8	Tsuda	3	17	8	11	17	12	9	2	10	nd	nd	nd	0.01	0.07
9	Kabe	43	76	15	10	21	13	12	2	24	4	nd	nd	0.08	0.24
10	Benten	—	—	174	18	707	106	21	63	182	59	nd	nd	0.11	0.21
11	Sin ①	40	184	2	29	47	7	14	3	41	31	nd	nd	0.05	0.09
	Sin ②	70	138	2	14	18	8	14	12	35	46	nd	nd	0.06	0.18
12	Kasuga	39	44	7	13	12	7	18	1	18	nd	nd	nd	0.15	0.40
13	Tsumeta	167	391	4	61	75	49	26	60	104	25	nd	nd	0.10	0.20
14	Gobou	227	291	253	397	66	114	191	156	212	34	nd	nd	0.06	0.27
15	Koutou ①	—	—	5	10	14	22	11	3	11	nd	nd	nd	0.03	0.04
	Koutou ②	7	14	3	12	27	8	10	4	11	16	nd	nd	0.05	0.06
16	Honzu	55	12	3	10	14	8	12	6	15	nd	nd	nd	0.05	0.05
17	Aya	2	5	4	7	10	12	13	3	7	4	nd	12	0.01	0.03
18	Daisoku	14	10	1	16	12	8	12	3	10	nd	nd	nd	0.04	0.09
19	Doki	21	21	1	34	15	17	13	12	17	nd	nd	nd	0.05	0.14
20	Nishi-shioiri	—	—	7	78	14	12	10	5	21	8	nd	nd	0.03	0.15
21	Kanakura	7	8	4	18	11	7	8	1	8	5	nd	nd	0.02	0.08
22	Sakura	30	19	4	38	10	18	11	1	16	11	nd	nd	0.04	0.07
23	Hirota	38	8	3	5	7	14	8	7	11	9	nd	nd	0.10	0.05
24	Takase	8	9	3	6	11	8	10	3	7	nd	nd	nd	0.04	0.03
25	Saita	17	8	2	11	9	8	6	2	8	24	22	nd	0.04	0.04
26	Ichinotani	200	10	9	7	10	7	10	2	32	nd	nd	nd	0.05	0.20
27	Kunita	17	17	2	26	7	13	8	2	11	nd	nd	nd	0.02	0.03
Avg II *2		54	72	25	33	53	24	18	15	37	—	—	—	0.06	0.13

*1 Average LAS concentration of each river from Jan. 2001 to Oct. 2002.

*2 Average LAS concentration of 29 water collection points.

*3 It was not possible to measure LAS concentration because of the water shortage.

The river number corresponds to the number in Figure 1.

Nd means below the detection limit (BPA, HP and NP 4 ng/L).

1). 2回の測定結果とともに最高値を示したのは、12春日川で、最低値を示したのは17綾川であった。また、29採水地点におけるFeの最高と最低濃度の比は、2002年4月と7月において共に15倍であった。Cd、NiおよびPb濃度は全河川において検出限界 (Cd 0.01mg/L, NiおよびPb 0.1mg/L) 以下であった。

考 察

1. 河川水中のLASについて

近年の洗濯用合成洗剤は、陰イオン系のLASに非イオン系のアルコールエトキシレート (AE)

が合せられたLAS・AE系が多く使用されている²⁾。HPLC (図2 A, BおよびC) から、市販洗濯用合成洗剤中のLAS成分は、直鎖アルキル鎖をもつ化合物のみによる単純な構成ではなく、多くの同族体や異性体の複雑な混合物であることが推定される。また、図2の市販の洗濯用合成洗剤 (A, BおよびC) との比較において、河川水抽出物 (D) の各ピークの強度には差が認められるが、保持時間は完全に一致していることから、河川水中のLASは市販合成洗剤が混合されたような状態で残存しているものと考えられる。

2. 河川水のLAS濃度

河川水のLAS濃度は採水時期により変化が見られた。全河川のLAS濃度の季節による変化を知るために、2年間8回の測定時期毎の平均を算出し（表1, Avg. II）、さらにそれぞれ1, 4, 7および10月期の平均を図3に示した。この結果、概ね冬季および春季（1, 4月）にLAS濃度が高く、夏季および秋季（7, 10月）に濃度が低いという傾向が認められた。河川水の温度が低い冬季・春季には、微生物によるLASの生分解が進み難く、従って、河川水中にLASが分解されずに残存しているものと考えられる。また、冬季は夏季に比べて降水量が少ないこと、夏季に溜池などから農業用水を流すため、河川によってはその用水が河川に流入し、水量が多くなることもLAS濃度の季節的变化に関係していると考えられる。

河川毎のLAS濃度については、表1（Avg. I）に見られるように、通年で濃度が高いのは、6番屋川、7梅川、10弁天川、13詰田川、14御坊川などであった。このことは、これら5河川が市街地あるいは市街地の近くを流れているため、洗濯排水などの生活排水が流入している可能性が高いと考えられる。

また、香川用水の取水源である池田ダムにおけるLAS濃度は低く、水質は良く保たれていた。

3. 御坊川流域のLAS濃度

上記の県内河川水のLAS濃度の調査において、14御坊川は最も高い値を示し、汚染が進んでいると考えられた。御坊川は、詰田川水系の一次支川で香川県川東付近を源とし、高松福岡町と木太町の境界線の所で詰田川に合流する流路延長9.5km流域面積18.0km²の小規模な二級河川である。この御坊川の河川水が流下に伴ってどのように汚染

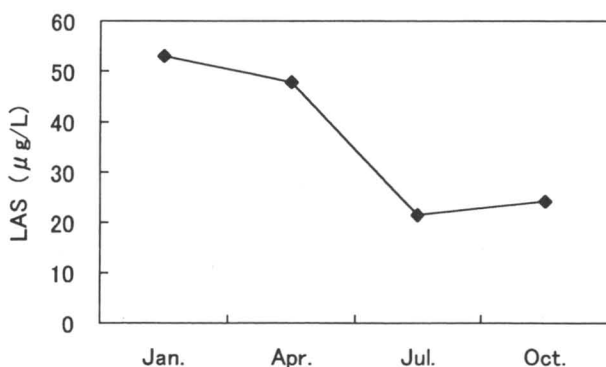


Fig. 3 Seasonal change of LAS concentration in the river water.



Fig. 4 Water collection points of Gobou River.

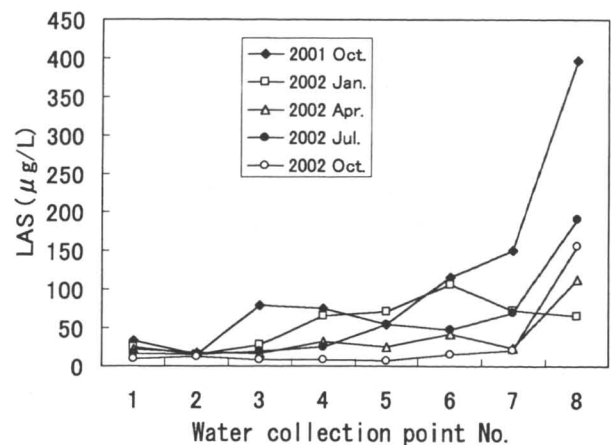


Fig. 5 LAS concentration at 8 collection points of Gobou River. Numbers 1-8 correspond to the collection points 1-8 in Fig. 4.

Table 2 Concentrations of LAS, BPA, HP and NP in Gobou river

Water collection point No.	LAS ($\mu\text{g/L}$)					BPA (ng/L)	HP (ng/L)	NP (ng/L)
	2001	2002				2002	2002	2002
	Oct.	Jan.	Apr.	Jul.	Oct.	Jul.	Jul.	Jul.
1	33	25	23	16	10	nd	10	nd
2	16	16	18	16	12	8	nd	7
3	79	28	17	20	9	13	nd	15
4	75	65	32	24	9	nd	nd	nd
5	55	71	25	55	7	nd	nd	nd
6	116	106	41	47	16	23	nd	nd
7	150	73	24	70	21	nd	nd	nd
8	397	66	114	191	156	34	nd	nd

The water collection point No. corresponds to the numbers in Figures 4 and 5.
Nd means below the detection limit (BPA, HP and NP 4 ng/L).

されているのか、を知るために上流から下流に向かって8地点(図4)のLAS濃度を調べた(表2)。図5に示したように、上流では比較的清浄であるが、流下に伴って次第にLAS濃度が上昇し、汚染が進んでいることがわかった。

御坊川の上流域は元々田畑であったが、近年市街化が進んでおり、各家庭からの生活排水の流入、工場・商店などの排水流入が増大していることなどが原因と考えられる。御坊川は河川長が短いこともあり、合成洗剤を含んだ排水の混入増大が河川のもつ分解能力を超えるため、下流ではLASが分解されずに残存しているものと推測される。未分解のLASは、河川にとどまらず、瀬戸内海に流入することから、海における水生生物への悪影響が憂慮される。残存しているLAS濃度を低減するために、今後、下水道および処理施設の完備、家庭雑排水の各戸型簡易浄化槽(合併処理槽)の普及などの対策が必要と考えられる。

4. BPA, HPおよびNP濃度

BPAは27河川のうち17河川で検出され、最高濃度を示した河川は6番屋川であった。他の10河川で検出限界以下の濃度であった(表1)。番屋川はLASにおいても高値が認められたが、周辺はそれほど市街化されておらず、汚染の原因は現時点において不明である。この川は、2級河川ではあるが、小河川であり、比較的流水量が少ないことから相対的に高い値が観測される可能性は考えられる。6番屋川、7梅川、10弁天川、11新川および14御坊川は、BPA, LASともに高い値を示した。

BPAは、塗料、接着剤、容器、食器等に使われ

るプラスチックの原料として使われており、水に接すると容易に溶出することが知られている¹⁰⁾。従って、その用途が食器など一般家庭にも普及している消費材であることから、LASと同様に、自然環境中に広く放出されていると考えられる。

NPおよびHPは非イオン系界面活性剤の構成成分として合成洗剤などに含まれており、環境中に排出された後、分解され、NPおよびHPとして遊離する¹⁰⁾。NPおよびHPは17綾川、25財田川(表1)および14御坊川(表2)において観測されたのみであり、現時点では河川水全体の汚染のレベルは低いと考えられる。

BPA, NPおよびHPのヒトに対する影響については未だ確たる証拠は報告されていないが、これまでの公害発生の事例に見られるように、自然環境中に放出された化学物質の被害はまず野生生物に現れ、その後ヒトへと及ぶことが憂慮される。今回の調べによってBPAなどが本県の河川水中に検出されたことから、今後とも環境における実態の把握に努めると共に、これら内分泌攪乱作用が疑われる物質のヒトへの影響を早急に明らかにする必要がある。

5. カドミウム、ニッケル、鉛および鉄の濃度

カドミウム、ニッケルおよび鉛は携帯通信機器、携帯型パソコン、自動車などの普及と共に、蓄電池に欠くことのできない元素として現代生活に定着している。これらは使用後に回収処理されているが、有害であるので環境における実態を把握しておく必要がある。水道法による水道水の基準値は、CdとPbについてそれぞれ0.01および0.05mg/

L以下と定められている。今回の本県河川水中のCd, NiおよびPbの調査においては、全河川において検出されず、これらに関して水質は保たれていることがわかった。

また、広く使用されている鉄についても測定した。水道法の基準値では0.3mg/L以下であることが必要である。Feは2002年4月には0.3mg/Lを超える河川は無く、7月に2小海川および12春日川において基準値を超える値が観測された。他の河川では2回の測定で共に0.3mg/L以下であり、水質は良く保たれていることがわかった。

結 論

香川県内27河川水中の界面活性剤LAS、環境ホルモン作用が疑われるBPA, NP, HPおよび金属イオンCd, Ni, Pb, Feの濃度を調べた。全河川平均のLAS濃度は冬季および春季に濃度が高く、夏季および秋季は低かった。通年で濃度の高い河川は番屋川、梅川、弁天川、詰田川、御坊川などであった。特に高いLAS濃度を示した御坊川について流域の8地点で調査した結果、下流になるほど上昇が見られた。流域の市街化によるLAS含有排水の流入増大が河川の生分解能を超え、LASが残存しているものと推測された。BPAは27河川のうち17河川で検出され、番屋川、梅川、弁天川、新川および御坊川において比較的高い値が観測された。NPおよびHPについては、現時点で汚染のレベルは低いと考えられる。また、Cd, Ni, PbおよびFeに関して水質は保たれていることがわかった。

文 献

- 1) 日本石鹼洗剤工業会 <http://www.jsda/>
- 2) 大矢勝 (2000) 合成洗剤と環境問題, 大学教育出版, 1-166.
- 3) Colborn T, Dumanoski D and Peterson J.M. (1996) "Our Stolen Future" Dutton Ltd. New York, 1-306.
- 4) 高杉暹 (2000) 内分泌攪乱化学物質研究の軌跡. 日本臨床 58: 2387-2392.
- 5) 環境庁 (1998) 外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画Speed98—, 環境庁1-24.
- 6) Horiguchi T, Shiraishi H, Shimizu M, Yamazaki S and Morita M (1995) Imposed in Japanese Gastropods (Neogastropoda and Mesogastropoda): Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints. Marine Pollution Bulletin 31: 402-405.
- 7) Purdom CE, Hardiman PA, Bye VJ, Eno NC, Tyler CR and Sumpter JP (1994) Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. Chemistry and Ecology 8: 275-285.
- 8) Guillette LJ Jr, Gross TS, Masson GR, Matter JM, Percival HF and Woodward AR (1994) Developmental abnormalities of the gonad and abnormal sex hormone concentrations in juvenile alligators from contaminated and control lakes in Florida. Environ Health Perspect 102: 680-688.
- 9) De Guise S, Flipo D, Boehm JR, Martineau D, Beland P and Fournier M (1995) Immune functions in beluga whales (*Delphinapterus leucas*): evaluation of phagocytosis and respiratory burst with peripheral blood leukocytes using flow cytometry. Vet Immunol Immunopathol 47: 351-362.
- 10) 広瀬明彦, 小泉睦子, 長谷川隆一 (2000) ビスフェノール・アルキルフェノール類. 日本臨床58: 2428-2433.
- 11) Blevins DD, Burke MF, Good TJ, Harris PA, Van Horne KC, Simpson N, Yago LS (1993) "Sorbent Extraction Technology Handbook" (ed. by Simpson N, Van Horne KC), Varian Associates, Harbor city, Cal. [佐藤至朗訳 (1996) "最新固相抽出法ガイドブック", ジーエルサイエンス(株), 東京, 1-249.
- 12) 加太英明, 獅々堀彊, 藤本千草 (2001) 高松市およびその周辺の水系におけるビスフェノールAおよびp-n-ニルフェノール濃度の年間変動. 香川県立医療短期大学紀要 3: 1-7.

受付日 2002年12月2日