

〈特集論文〉

内分泌攪乱化学物質のNOMへの収着

Sorption of Selected Endocrine Disrupting Chemicals by NOM

山本裕史*¹, Howard M. Liljestrand², 清水芳久³¹徳島大学総合科学部自然システム学科²テキサス大学オースチン校土木・建築・環境工学科³京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センターHiroshi Yamamoto*¹, Howard M. Liljestrand² and Yoshihisa Shimizu³¹Department of Mathematical and Natural Sciences, The University of Tokushima,²Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering, The University of Texas at Austin,³Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University,

Abstract

Sorption coefficients of seven endocrine disrupting chemicals (EDCs) by several NOM compounds were determined. The selected EDCs included 17 β -estradiol, 17 α -ethynylestradiol, estriol, *p*-nonylphenol, *p*-tert-octylphenol, bisphenol-A, dibutylphthalate whereas the selected NOM compounds included four humic substances, Aldrich humic acid, Suwannee River humic acid, Suwannee River fulvic acid, and Nordic fulvic acid, two polysaccharides, alginic acid and dextran, and a polyphenol tannic acid. Sorption coefficients (K_{oc} values) of the selected EDCs ranged narrowly from 2.84×10^4 to 9.83×10^4 (L/kg C), which are similar to pyrene, a four-ring polycyclic aromatic hydrocarbon, for the four humic substances while those for the two polysaccharides were one to two orders of magnitude lower than those for humic substances. Correlation between physical-chemical properties of NOM/EDCs and K_{oc} values suggested hydrophobic interaction is not of critical importance as sorption mechanism but other mechanisms such as hydrogen bonding and interactions between π -electrons of NOM and EDCs are important. Prediction of the partitioning of selected EDCs based on K_{oc} values showed 6 to 13% of these compounds are sorbed by NOM in the typical aquatic environment.

KeyWords : NOM, endocrine disrupting chemicals, sorption, humic substances, partitioning

1. はじめに

水環境中において天然有機物質(Natural Organic Matter, NOM)は、有害な残留性有機汚染化学物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)や重金属を取着もしくは結合して、それらの見かけ上の水溶解度や移動速度を上げる^{1), 2)}。つまりNOMは、POPs等の水棲生物に対する濃縮性や毒性に影響を与えたり³⁾⁻⁶⁾、活性汚泥など生物処理における除去率に影響を及ぼしたり⁷⁾することが広く知られている。しかしながら、POPsや金

属イオンのNOMへの収着もしくは結合定数は多数の研究例⁸⁾⁻²³⁾があるものの、有害な極性有機汚染化学物質については研究例が少ない。

極性を持つ有害有機汚染化学物質の代表例として、合成洗剤の主成分である界面活性剤類のほか、昨今話題になった人畜由来の女性ホルモンやプラスチック添加剤、界面活性剤の代謝中間産物を含む内分泌攪乱化学物質(Endocrine Disrupting Chemicals, EDCs)、そして化粧品や医薬品類等が挙げられる。界面活性剤については、Traina²⁴⁾によってアルキルベンゼンスルホン酸のフミン酸への収着係数を算出した研究などがあるが、EDCs等については研究例がほとんどない。本研究では17 β -エストラジオールや17 α -エチニルエストラジオールといった女性ホルモン物質のほか、ノニルフェノール

*〒770-8502 徳島市南常三島町1-1

TEL : 088-656-7618 FAX : 088-656-7618

E-mail : hiroshi@ias.tokushima-u.ac.jp

やビスフェノール-Aなど女性ホルモン様物質を中心としたEDCsとして知られる物質について着目し、それらの物質の水環境中における初期過程での挙動・分配に大きな影響を及ぼすNOMに対する取着定数を求めた。なお、NOMとしては、水環境中のTOC濃度の7割を占めるとされるフミン物質、1割を占めるとされる多糖類等を選んだ。得られた取着定数は、選定した化学物質のオクタノール・水分配定数などの物性、さらには選定したNOMの元素比や吸光度などの物性と的相关を調べ、主要な取着メカニズムについて検討・考察をおこなった。また、求めたEDCsのNOMへの取着定数から、実際の水環境中における挙動・分配の予測もおこなった。

2. 対象物質の選定と実験方法

2.1 対象物質

対象とする EDCs としては、十分な蛍光強度を持ち極性の高い物質を中心に、人畜由来の天然ステロイド系女性ホルモンの 17 β -エストラジオール (E2)、その代謝物であるエストリオール(E3)、人工女性ホルモンの 17 α -エチニルエストラジオール (EE2)のほか、女性ホルモン様物質として知られる *p*-ノニルフェノール (NP)、*p*-tert-オクチルフェノール (OP)、ビスフェノール-A

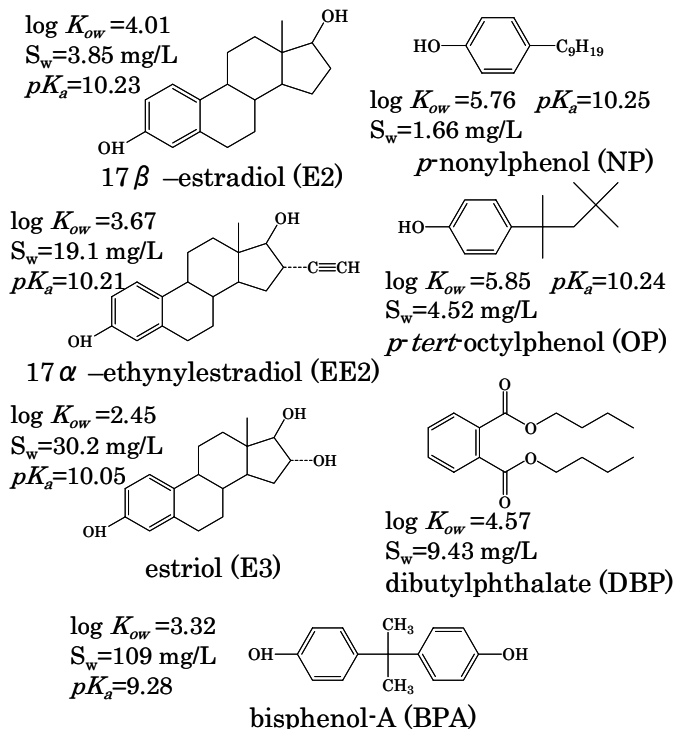


Fig. 1 Chemical structure and physicochemical properties of selected EDCs.

(BPA)、フタル酸エステルジブチル(DBP)を選定した (Fig. 1)。すべて純度は 97%以上で、EE2 と DBP は Sigma 社製を、残りの 5 物質は Aldrich 社製のものを用いた。

一方、NOM としては、Aldrich 社製のフミン酸 (Aldrich HA)、国際腐植物質学会 (International Humic Substance Society, IHSS)が販売しているスワニー川産のフミン酸(Suwannee River HA)、スワニー川産のフルボ酸(Suwannee River FA)、ノルウェー産フルボ酸(Nordic FA)の 4 種類のフミン物質のほか、多糖類として Aldrich 社製のアルギン酸(alginic acid)および Sigma 社製のデキストラン(dextran)、そしてポリフェノールの一種タンニン酸(Sigma 社製、tannic acid)をモデル物質として用いた。なお、Aldrich HA については、泥炭を基に製造されており、水環境中の NOM のモデル物質としては疎水性化学物質を取着しやすい高分子領域に違いが著しい²⁵⁾ため、再生セルロース製透析膜 (Spectrum 社製 Por 7, MWCO 10,000) による前処理を行ってから実験に使用した。

2.2 実験方法

本研究では、EDCs の NOM への取着定数を蛍光消光 (Fluorescence Quenching) 法⁸⁾により求めた。これは、蛍光を有する化学物質が NOM のような高分子に取着した場合、その蛍光が消失することを利用したものである。本研究では、NOM 自身の蛍光や NOM 自身の持つ吸光作用 (内部遮蔽効果)⁹⁾も考慮に入れて補正を行った。蛍光消光法は、従来から広く用いられている水溶解度増加法 (Solubility Enhancement)¹⁰⁾や最近使われることが多くなった固相マイクロ抽出法 (Solid Phase Microextraction)¹¹⁾などに比べて蛍光を有する物質に限られるなど制限が多い上、過大評価による誤差も指摘されている¹²⁾。しかしながら、その簡便さから本研究のように数多くの化学物質を対象にしている際には便利である。本研究では、蛍光消光法の妥当性を選定した EDCs のうち E2 と NP の 2 物質を例に 4 種のフミン物質とタンニン酸については確認されたが、多糖類については蛍光消光が完全でないことが確認されたため、代わりに水溶解度増加法を用いた。

蛍光消光法の実験手順としては、EDCs および NOM のストック溶液を 13 mL ガラス製蓋付き遠沈管に入れ、リン酸緩衝液 (0.02 M) で pH 7 になるように調整し、22°C、暗所で平衡に達するまで混合・攪拌した。EDCs の初期濃度は 700 $\mu\text{g/L}$ 以下に、また NOM の濃

度は2から10 mg C/Lの4濃度に調整した。予備実験により、本研究の条件では24時間以内に平衡に達することが確認されたので、反応時間は24時間とした。反応時間終了後、蛍光は蛍光光度計(Perkin-Elmer社製LS-5)を用いて測定した。励起および蛍光波長はDBPについてはそれぞれ230、368 nm、ほかの6物質についてはそれぞれ276、310 nmとした。また、内部遮蔽効果補正のため、それぞれ励起および蛍光波長での吸光度も紫外可視分光光度計(Agilent社製8453E)を用いて測定した。なお、NOMの濃度は全有機炭素計(Takmar Dormann社製Apollo 9000)を用いて測定した。吸着定数 K_{oc} (L/kg C)は以下の式(Stern-Volmerプロット)によって求めた。

$$F_0/F = 1 + K_{oc} [NOM] \quad (1)$$

ここで、 F は各NOM濃度における蛍光光度、 F_0 はNOMを含まないBlankの蛍光光度、 $[NOM]$ はNOM濃度(kg C/L)を表す。

一方、溶解度増加法は、選定したEDCsをジクロロメタンに溶解させて水溶解度を3倍以上超過するように同様の13 mLガラス製蓋付き遠沈管に入れ、 N_2 パージして蒸発乾固した。リン酸緩衝液(0.02 M)でpH7になるように調整し、22°C、暗室で平衡に達するまで混合・攪拌した。NOMは0から150 mg C/Lの4濃度に調整し、予備実験により平衡状態に達すると確認された24時間暗所で混合・攪拌した。反応時間終了後、遠心分離(3,000 rpm, 10分)して、フォトダイオードアレイ検出器付高

速液体クロマトグラフィー(島津製作所社製SIL-10A、SPD-M10AVP)により水溶解度を測定した。なお、カラムは島津製作所社製のVP-ODSカラムを、移動相にはアセトニトリルと超純水の混合液(ステロイド系女性ホルモン物質およびBPAは40:60、NP、OPおよびDBPは70:30)とし、1.0 mL/minで通液した。紫外吸収波長は、ステロイド系女性ホルモン物質は280 nm、NP、OPおよびBPAは278 nm、DBPは274 nmとした。そして、算出された見かけ上の水溶解度を以下の式に代入することにより吸着定数 K_{oc} (L/kg C)を求めた。

$$S/S_0 = 1 + K_{oc} [NOM] \quad (2)$$

ここで、 S は各NOM濃度におけるEDCの水溶解度、 S_0 はNOMを含まないBlankのEDCの水溶解度を表す。

NOMの272 nmにおける紫外吸光率は1 cm石英セルにNOM溶液を入れ、前述した紫外可視分光光度計(Agilent社製8453E)を用いて測定し、有機炭素濃度で割ることにより算出した。また、重量平均分子量は示差屈折検出器付ゲル透過クロマトグラフィー(Waters社製510およびHP社製Series 1050)を用いて測定した。移動相には硝酸ナトリウム(0.1 M)を用い、流速は0.1 mL/minで、分子量が既知のデキストランを用いて検量線を作成した。

Table 1 Sorption coefficient (K_{oc} values) of selected EDCs onto NOM.

EDCs \ NOM	Humic substances				Polyphenol	Polysaccharides	
	Aldrich HA	Suwannee River HA	Suwannee River FA	Nordic FA	tannic acid	alginic acid	dextran
17β-estradiol (E2)	8.67	8.38	3.71	4.09	19.0	0.560	0.058
17α-ethynylestradiol (EE2)	6.04	6.29	3.51	4.23	16.5	0.169	0.110
estriol (E3)	9.83	9.02	4.40	—	21.0	0.318	—
p-nonylphenol (NP)	6.83	9.05	5.05	5.08	13.3	7.36	ND
p-tert-octylphenol (OP)	6.97	8.76	4.22	—	14.5	0.690	—
bisphenol-A (BPA)	—	3.75	2.84	—	—	1.94	—
dibutylphthalate (DBP)	8.85	6.29	4.43	5.65	6.97	1.29	ND

Unit: 10^4 (L/kg C); ND: Not Detected ($R^2 < 0.80$ or $0.001 <$)

3. 結果・考察

3.1 収着定数の算出

本研究により求めたEDCsの各NOM物質への収着定数(K_{oc})をTable 1に示す。また、求めた $\log K_{oc}$ と選定したEDCsの $\log K_{ow}$ の関係をFig. 2に示す。

Fig. 1に示したように、 $\log K_{ow}$ の値はE3の2.45からOPの5.85まで非常に広範囲に3オーダー以上の開きがあるにもかかわらず、4つのフミン物質への収着定数は 2.84×10^4 から 9.83×10^4 の非常に狭い範囲に収まった。この値は、過去のほかの研究者によって求められた無極性で疎水性の高い多環芳香族炭化水素類(PAHs)のうち3環のフェナントレンやアントラセン等と4環のピレンやフルオランセン等のフミン物質への収着定数⁽⁸⁾⁻¹⁰⁾、⁽¹²⁾⁻²³⁾と同じレベルであった。また、 $\log K_{ow}$ が比較的高いNPやOPなどと $\log K_{ow}$ が比較的低いE3やEE2など

と K_{oc} の値はほぼ同じであった。これまでの数多くの研究結果から、疎水性のPOPsについては $\log K_{ow}$ と土壤フミン物質に対する $\log K_{oc}$ には比較的高い正の相関が見られることが知られている^(26), 27)。本研究で選定したEDCsについては正の相関は見られなかったため、NOM物質に対する収着は疎水性収着以外のメカニズムが重要であることが示唆された。ステロイド系女性ホルモン物質については $\log K_{ow}$ と土壤フミン物質に対する $\log K_{oc}$ には相関がない報告^(28), 29)もあり、本研究の結果と一致する。

一方、NOM物質によって比較を行うと、DBPを除きポリフェノールの一種タンニン酸に対する K_{oc} が最も高く、次いで4種のフミン物質、2種の多糖類の順になった。多糖類に対する K_{oc} はフミン物質に比べて1から2オーダー低く、アルギン酸の方がデキストランよりも K_{oc} は大きかった。4種のフミン物質の中では2種のフミン酸の方が2種のフルボ酸よりも高く、これは従来のPOPsを用いた研究結果と一致する^(12), 15)。しかしながら、Aldrich HAとSuwannee River HA、そしてSuwannee River FAとNordic FAに対する K_{oc} には大きな差が見られず、本研究で選定したEDCsについてはその産地の違いによる収着定数の違いが見られなかった。Aldrich HAについては、泥炭から製造されているため、水系から抽出・分画したフミン物質と分子量や元素組成などその物理化学的性質が大きく異なることから、POPsの収着定数にも大きな差があることが知られている^(13), 22)。本研究では、透析膜による前処理を行うことにより、高分子分画を取り除いたため、このように K_{oc} が同程度になったものと考えられる。

3.2 収着定数と物理化学的パラメーターとの相関による収着メカニズムの推定

前述したように、どのNOM物質についても、本研究で選定したEDCsの $\log K_{ow}$ と $\log K_{oc}$ の間には明確な相関は見られなかったため、このような極性を有する物質群については、疎水性収着は収着メカニズムではそれほど重要でないことが示唆された。そこで、それぞれのNOM物質の物性からその収着メカニズムを推測することとした。それぞれのNOM物質の分子量や元素組成比、芳香族の存在と関連が深いとされる272 nmにおける紫外吸光率、カルボキシル基やフェノール基等の収着メカニズムに関連すると考えられる物理化学的性質をTable 2に示す。

データが少ないBPAを除く6種のEDCsについて、それぞれのNOM物質のTable 2に示す各物理化学的性質

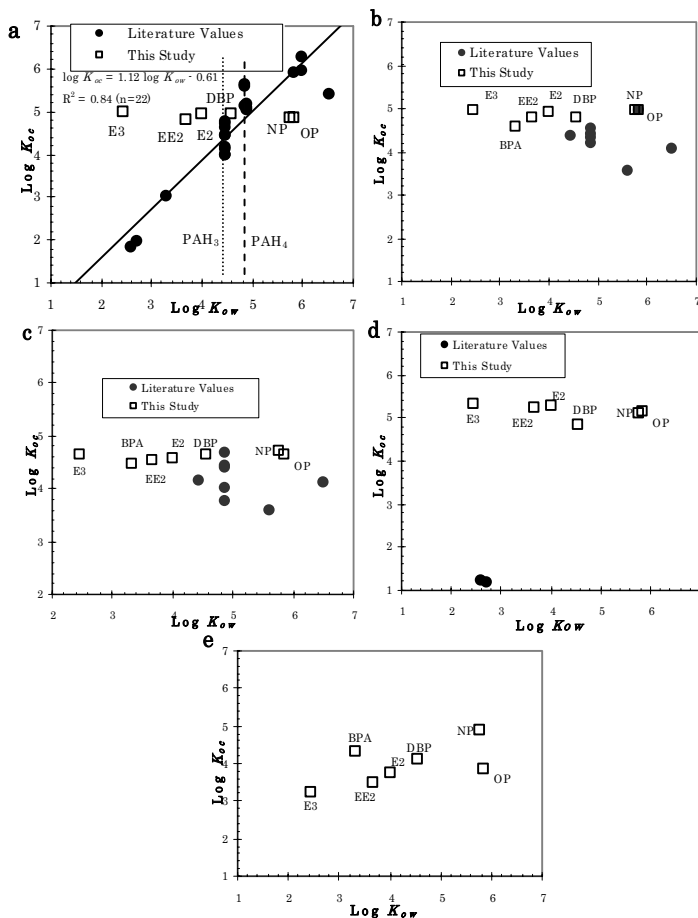


Fig. 2 Relationship between sorption coefficients and octanol-water partition coefficients of selected EDCs and comparison with the conventional studies⁽⁸⁾⁻¹⁰⁾, ⁽¹²⁾⁻²³⁾ for (a) Aldrich HA, (b) Suwannee River HA, (c) Suwannee River FA, (d) tannic acid, and (e) alginic acid.

Table 2 Physical-chemical characteristics of NOM compound possibly affecting the sorption mechanism.

NOM characteristics	Humic substances				Polyphenol	Polysaccharides	
	Aldrich HA	Suwannee River HA	Suwannee River FA	Nordic FA	tannic acid	alginic acid	dextran
average molecular weight	4640	6540	4010	5340	950 ^{c)}	744000	71100
(O+N)/C atomic ratio	(0.43) ^{a)}	0.63 ^{b)}	0.64 ^{b)}	0.66 ^{b)}	0.63 ^{c)}	1.00	0.83
H/O atomic ratio	(2.03) ^{a)}	1.66 ^{b)}	1.60 ^{b)}	1.42 ^{b)}	1.62 ^{c)}	1.67	2.00
absorptivity at 272 nm (L/kg C cm)	58600	50700	31400	40900	116000	389	4.4
carboxylic group (mol/kg C)	—	16.0 ^{b)}	21.2 ^{b)}	19.3 ^{b)}	14.5 ^{c)}	13.9	none
phenolic group (mol/kg C)	—	7.21 ^{b)}	5.45 ^{b)}	5.43 ^{b)}	29.7 ^{c)}	none	none

^{a)} Before dialysis pretreatment. ^{b)} From manufacturer ^{c)} Assuming that tannic acid has the structure of penta-galloyl-D-glucose

と収着定数(K_{oc} もしくは $\log K_{oc}$)との相関を調べた。その結果、 $\log K_{oc}$ と分子量の対数值および(O+N)/Cの元素比には弱いながら負の相関が見られた。分子量については、従来の研究により、フミン物質に限れば分子量が大きいほど K_{oc} も大きくなる傾向が見られていた²²⁾が、本研究ではその逆の傾向が見られた。デキストランなど多糖類については、ポリマーであることから平均分子量が1,000から数十万程度まで変化しても、他の物理化学的性質はほぼ同等であり、これら多糖類の分子量が大きいために見かけ上負の相関が出てしまったものと考えられ信頼性は乏しい。今後、さらに多くのNOM物質について検討する必要がある。また、(O+N)/C比については、湖沼のNOMを用いたDe PaolisとKukkonenによる報告³⁰⁾と一致するが、Aldrich HAについては前処理以前のデータしかない上、デキストランに関するデータもE2とEE2に限られることからこの相関にも疑問が持たれる。一方、同じ元素比でもH/O比と $\log K_{oc}$ には相関が見られなかった。これはトリクロロエチレンを用いて様々なNOMのH/O元素比と $\log K_{oc}$ とに正の相関が見られたというGrathwohlらの報告³¹⁾とは一致しない。この矛盾は対象とした汚染化学物質やNOMの違いによるもので、様々な化学構造を持つ極性のある有機汚染化学物質と幅広い物理化学的性質を持つNOMではこの相関は見られないものと考えられる。

それに対して、272 nmの紫外吸光率は、本研究で選定したいずれのEDCsの K_{oc} についても比較的強い正の相関が見られた (Fig. 3)。従来の研究より、254から280 nm程度の紫外吸光率はNOMに含まれる芳香環の割合と関係が深い³²⁾とされており、PAHsなど芳香環を

多く含む化学物質についてはNOMに対する K_{oc} と紫外吸光率に強い正の相関があることが知られている^{33), 34)}。Fig. 3のaからcに示す3種のステロイド系女性ホルモン物質についてはいずれも R^2 が0.97以上と非常に高く、

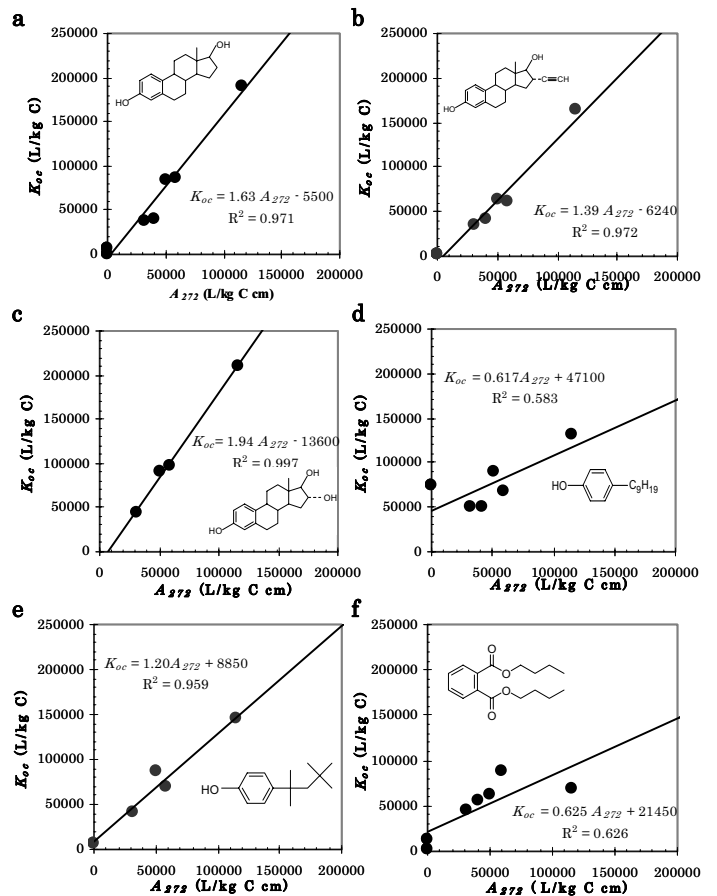


Fig. 3 Relationship between sorption coefficient (K_{oc} value) and absorptivity of NOM compounds at 272 nm (A_{272}) for (a) E2, (b) EE2, (c) E3, (d) NP, (e) OP, and (f) DBP.

NOMに含まれる芳香環とステロイド系女性ホルモン物質のA環の π 電子間の相互作用や、ステロイド系女性ホルモン物質の3つの非芳香環とNOMの平面構造とが吸着メカニズムに大きく寄与していることが示唆される。また、Fig. 3のdおよびfに示すNPやDBPについても同様に正の相関がみられたが、ステロイド系女性ホルモン物質ほど強くはなかった。この理由としては、これらの2物質は前述のステロイド系女性ホルモン物質と異なり、環状ではなく鎖状の部分が分子構造のかなりの部分を占めていること、 $\log K_{ow}$ の値が比較的高いことから、本研究で選定した化学物質の中では比較的疎水性吸着メカニズムも重要であることが示唆される。一方、Fig. 3のeのOPについて相関が比較的高かったのは、アルキル鎖の α 位に立体障害があるため、環の回転性が制限されて分子がrigidになり、平面性の相互作用などがステロイド系女性ホルモン物質と同様になったものと考えられる。

カルボキシル基とは相関が見られなかった一方、フェノール基については比較的強い相関が見られた(Fig. 4)。 R^2 の値は特にステロイド系女性ホルモン物質のE2とEE2で0.95以上と高く、DBPでは0.479と相関は弱かった。E2とEE2については、NPやDBPに比べて傾きが比較的大きく、切片も0に近かった。このことから、E2とEE2のNOMへの吸着メカニズムについては、NOMおよびE2とEE2の π 電子間の相互作用のほか水素結合の重要性も推測される。DBPについて相関係数が低かったのは、DBPにフェノール基が存在しないことが理由として考えられる。また、水素供与および極性という意味ではエステル結合部分はフェノール基よりも貢献度が低いと

考えられるため、フェノール基を多く含むと考えられるNOMとの吸着がそれほど強くなかったのではないかと推測される。一方、NPもフェノール基を持つが、E2やEE2ほど R^2 は高くなかった。この理由としては、NPには分岐状の鎖部分があるためにvan del Waals力や疎水性吸着などがはたらき易いものに対して、ステロイド系女性ホルモン物質の環状の第2級アルコール部分は比較的極性が高い上、水素供与の可能性も高いことが考えられる。

以上のことから、タンニン酸に対する吸着定数が最も高いのは、その化学構造の中に多く存在すると考えられるフェノール基とEDCsのうちフェノール基を有するステロイド系女性ホルモン物質とアルキルフェノール類との親和性の高さによると考えられる。極性を持つEDCsの場合、NOMへの吸着メカニズムとしては、単純な疎水性吸着よりも水素受容体や供与体の存在、極性、さらには芳香環の存在による π 電子間の相互作用が非常に重要であることがわかる。その一方で、アルキルフェノール類などについては、鎖状部分における疎水性吸着やvan del Waals力が依然として重要性が高い。本研究で選定した $\log K_{ow}$ が大きく異なるEDCsについて、そのフミン物質に対する K_{oc} が非常に狭い範囲に収まったのは、その両方の作用が相補的に存在することによって生じた現象であると推測できる。

3.3 EDCsの水環境中での挙動・分配

最後に、Table 1で求めた吸着定数 K_{oc} をもとに、水環境中の初期段階での挙動・分配の推測を行う。水環境中に存在する典型的なNOMは、その有機炭素成分のうちおよそ6から8%がフミン酸、54から72%がフルボ酸、6から12%が多糖類であることが知られている³⁵⁾。そこで、その値の中間をとった7%をSuwannee River HA、63%をSuwannee River FA、9%をアルギン酸であると仮定してその挙動・分配を計算した。その結果をFig. 5に示す。

Fig. 5に示すように、日本の典型的な河川や湖沼で見られるTOC=3 mg C/Lでは、本研究で対象としたEDCsについては、NOMに吸着した分はBPAの6.4%からNPの12.5%までの間であった。この吸着分の割合からは、NOMが直ちにこれらEDCsの水環境中での挙動、水棲生物に対する毒性や生物濃縮性に著しい影響を及ぼすほどではないことが推測される。その一方で、TOC濃度がさらに高い泥炭池などでは、例えば10 mg C/Lのときにはその割合がBPAの19.5%からNPの35.3%と大きくなり、

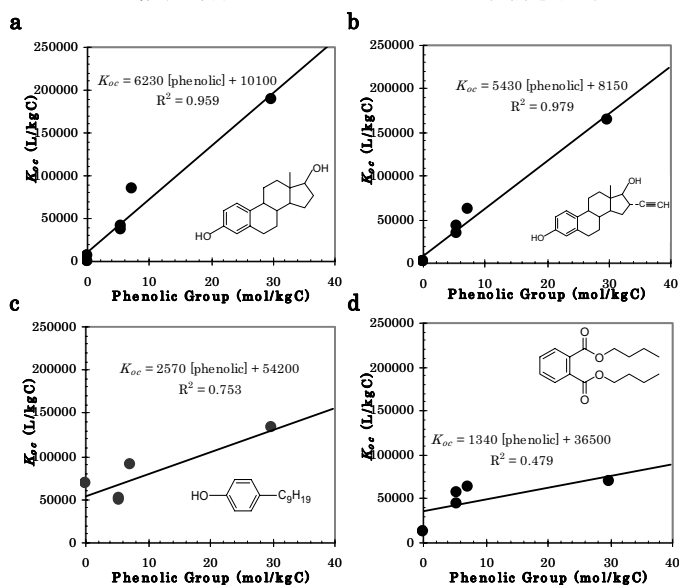


Fig. 4 Relationship between sorption coefficient (K_{oc} value) and phenolic group contents of the NOM compounds ([phenolic]) for (a) E2, (b) EE2, (c) NP, (d) DBP.

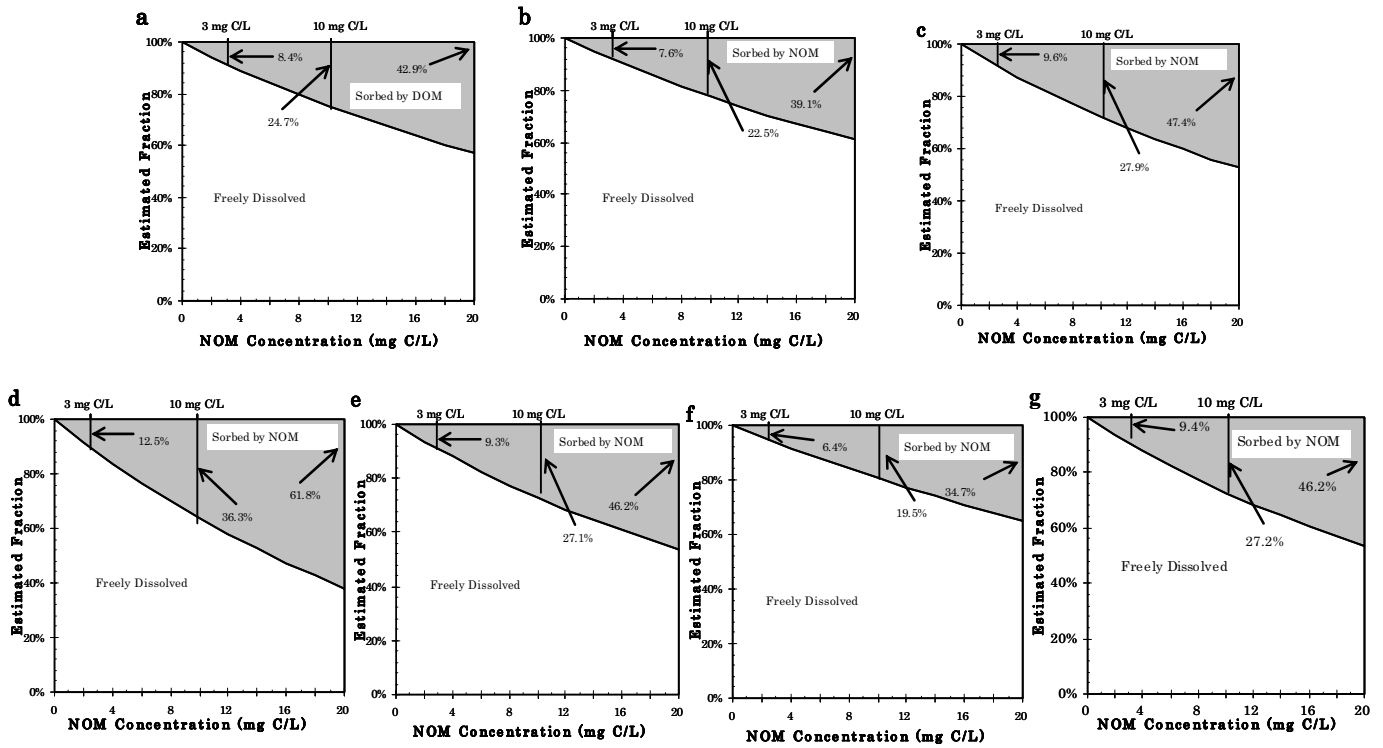


Fig. 5 Estimated fraction of the selected EDCs in the aquatic environment with NOM for (a) E2, (b) EE2, (c) E3, (d) NP, (e) OP, (f) BPA, and (g) DBP.

その影響は顕著になる。さらに、下水流入水には多くの有機炭素が含まれ³⁶⁾、それらに吸着することで活性汚泥処理などでの除去率にも影響を及ぼすことが懸念される⁷⁾。今後、NOMが活性汚泥など生物処理に対してどのような影響を及ぼしているのか、水棲生物に対する有害有機汚染化学物質の濃縮性や毒性にどのような影響を及ぼしているのかをさらに詳細に検討する必要がある。さらに膜処理によるNOMの影響をはじめ、塩素やオゾンなど物理化学的処理ではNOMとの反応によってNOM自体から別の有害化学物質の生成も考えられる。水環境中の有害有機汚染化学物質の挙動という点からは、それらすべてを考慮した体系的な環境リスク評価が必要とされている。

4. まとめ

本研究では、極性の高い内分泌攪乱化学物質(EDCs)7種のフミン質や多糖類などNOM物質への吸着定数(K_{oc})を測定した。その結果、その K_{oc} はポリフェノールのタンニン酸について最も高く、次いでフミン酸、フルボ酸の順となり、アルギン酸やデキストランなど多糖類への K_{oc} はフミン質に比べて1から2オーダー程度低かった。選定したEDCsは $\log K_{ow}$ が3オーダー以上の広範囲にわたる

ものの、フミン質については 2.84×10^4 から 9.83×10^4 (L/kg C)の1オーダー内の非常に狭い範囲に収まった。このことから、極性を持つEDCsについては、疎水性吸着は重要な吸着メカニズムでないことが示唆された。また、NOM物質の様々な物理化学的性質と K_{oc} との相関を調べたところ、272 nmの紫外吸光率およびフェノール基の存在比率と K_{oc} に比較的強い正の相関が見られた。そのため、本研究で選定したEDCsおよびNOMの π 電子間の相互作用、フェノール基同士の親和性、水素結合などが吸着メカニズムとして重要であることが示唆された。

[参考文献]

- 1) Suffet, I. H., McCarthy, P. L.: In "Aquatic Humic Substances and Their Influence on the Fate and Treatment of Pollutants", American Chemical Society, Washington D. C., pp1-12 (1989)
- 2) 今井章雄: "水環境におけるフミン物質の特徴と役割", 水環境学会誌, 27, 76-81 (2004)
- 3) McCarthy, J. F.: In "Aquatic Humic Substances and Their Influence on the Fate and Treatment of Pollutants", American Chemical Society, Washington D. C., pp263-277 (1989)
- 4) Landrum, P. E., Harkey, G. A.: In "Ecotoxicology - A Hierarchical Treatment", CRC Press, Boca Raton, FL, pp85-132 (1996)
- 5) Haitzer, M., Höss, S., Traunspurger, W., Steiberg, C.: "Effects of Dissolved Organic Matter (DOM) on the Bioconcentration of Organic Chemicals in Aquatic Organisms - A Review -", Chemosphere, 37, 1335-1362 (1998)

- 6) 山本裕史、滝上英孝、清水芳久、松井三郎：“枯草菌Rec-assayを用いたフミン酸によるDNA損傷性改善効果の検討”、土木学会論文誌、594, VII-7, 65-72 (1998)
- 7) Matsui, S., Yamamoto, H., Shimizu, Y., Harada, J. Einaga, D.: “Humic Substances Affecting the Limitation of the Activated Sludge Process for Removal of Micropollutants”, *Wat. Sci. Tech.*, 38, 7, 217-225 (1998)
- 8) Gauthier, T. D., Shane, E. C., Guerin, W. F., Seitz, W. R., Grant, C. L.: “Fluorescence Quenching Method for Determining Equilibrium Constants for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Binding to Dissolved Humic Materials”, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1162-1166 (1986)
- 9) Shimizu, Y., Liljestrand, H. M.: “Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Natural Solids: Determination by Fluorescence Quenching Method”, *Wat. Sci. Tech.*, 23, 427-436 (1991)
- 10) Chiou, C. T., Malcolm, R. L., Brinton, T. I., Kile, D. E.: “Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids”, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 502-508 (1986)
- 11) Kopinke, F. D., Georgi, A., Mackenzie, K.: “Sorption of Pyrene to Dissolved Humic Substances and Related Model Polymers. 1. Structure-Properties Correlation”, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2536-2542 (2001)
- 12) Danielsen, K. M., Chin, Y., Buterbaugh, J. S., Gustafson, T. L., Traina, S. J.: “Solubility Enhancement and Fluorescence Quenching of Pyrene by Humic Substances: The Effects of Dissolved Oxygen on Quenching Process”, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2162-2165 (1995)
- 13) Chiou, C. T., Kile, D. E., Brinton, T. I., Malcolm R. L., Leenheer, J. A.: “A Comparison of Water Solubility Enhancement of Organic Solutes by Aquatic Humic Materials and Commercial Humic Acids”, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 1231-1234 (1987)
- 14) Backhus, D. A., Gschwend, P. M.: “Fluorescent Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Probes for Studying the Impact of Colloids on Pollutant Transport in Groundwater”, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1214-1223 (1990)
- 15) Carter, C. W., Suffet, I. H.: “Binding of DDT to Dissolved Humic Materials”, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 735-740 (1982)
- 16) Landrum, P. E., Nihart, S. R., Eadle, B. J., Gardner, W. S., “Reverse-Phase Separation Method for Determining Pollutant Binding to Aldrich Humic Acid and Dissolved Organic Carbon of Natural Waters”, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 187-192 (1984)
- 17) Hasset, J. P., Millicic, E.: “Determination of Equilibrium and Rate Constants for Binding of a Polychlorinated Biphenyl by Dissolved Humic Substances”, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 638-643 (1985)
- 18) Garbarini, D. R., Lion, L. W., “Influence of the Nature of Soil Organics on the Sorption of Toluene and Trichloroethylene”, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 1263-1269 (1986)
- 19) Lee, D., Farmer, W. J.: “Dissolved Organic Matter Interaction with Napropamide and Four Other Nonionic Pesticides”, *J. Environ. Qual.*, 18, 468-474 (1989)
- 20) Kango, R. A., Quinn, J. G.: “A Combined Reversed-Phase and Purge and Trap Chromatographic Method to Study the Interactions of Volatile Organic Compounds with Dissolved Humic Acids in Aqueous Solutions”, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 163-165 (1992)
- 21) Schlautman, M. A., Morgan, J. J.: “Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials”, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 961-969 (1993)
- 22) Chin, Y., Aiken, G. R., Danielsen, K. M.: “Binding of Pyrene on Aquatic Commercial Humic Substances: The Role of Molecular Weight and Aromaticity”, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630-1635 (1997)
- 23) Laor, Y., Rebrum, M.: “Complexation-Flocculation: A New Methods to Determine Binding Coefficients of Organic Contaminants to Dissolved Humic Substances”, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3558-3564 (1997)
- 24) Traina, S. J., McAvoy, D. C., Versteeg, D. J.: “Association of Linear Alkylbenzenesulfonates with Dissolved Humic Substances and Its Effect on Bioavailability”, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1300-1309 (1996)
- 25) Malcolm, R. L., MacCarthy, P.: “Limitations in Use of Commercial Humic Acids in Water Soil Research”, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 904-911 (1986)
- 26) Karickhoff, S. W., Brown, D. S., Scott, T. A.: “Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments”, *Wat. Res.*, 13, 241-248 (1979)
- 27) Chiou, C. T., Porter, P. E., Schmedding, D. W.: “Partition Equilibria for Nonionic Organic Compounds”, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 227-231 (1983)
- 28) Lai, K. M., Johnson, K. L., Scrimshaw, M. D., Lester, J. N.: “Binding of Waterborne Steroid Estrogens to Solid Phases in River and Estuarine Systems”, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3890-3894 (2000)
- 29) Holthaus, K. I. E., Johnson, A. C., Jurgens, M. D., Williams, R. J., Smith, J. J. L., Carter, J. E.: “The Potential for Estradiol and Ethinylestradiol to Sorb to Suspended and Bed Sediments in Some English Rivers”, *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 2526-2535 (2002)
- 30) DePaolis, F., Kukkonen, J.: “Binding of Organic Pollutants to Humic and Fulvic Acids: Influence of pH and the Structure of Humic Material”, *Chemosphere*, 24, 1693-1704 (1997)
- 31) Grathwohl, P.: “Influence of Organic Matter from Soils and Sediments from Various Origins on the Sorption of Some Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: Implication on K_{oc} Correlations”, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693 (1990)
- 32) Chin, Y. Aiken, G. R., O'Loughlin, E.: “Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances”, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1853-1858 (1994)
- 33) Kukkonen, J., Oikari, A.: “Bioavailability of Organic Pollutants in Boreal Waters with Varying Levels of Dissolved Organic Material”, *Wat. Res.*, 25, 455-463 (1990)
- 34) Gauthier, T. D., Seitz, W. R., Grant, C. L.: “Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene K_{oc} Values”, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 243-248 (1987)
- 35) Baffle J.: “Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach”, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Chichester, West Sussex, England (1990)
- 36) Holbrook, R. D., Love, N. G., Novak, J. T.: “Sorption of 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol by Colloidal Organic Carbon Derived from Biological Wastewater Treatment Systems”, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3322-3329 (2004)

(受付 2005. 4. 7)

(受理 2005. 6.10)