

ビスフェノール A の塩素処理副生成物の ER 結合活性と浄水処理性

大久保慎二、相澤貴子、国包章一 (国立公衆衛生院・水道工学部)

【目的】 筆者らは前回において、ビスフェノール A (BPA) の塩素との反応メカニズム、及び反応原体である BPA よりも ER 結合活性の高い塩素処理副生成物が生成されることを報告した。本研究では、各塩素処理副生成物の ER 結合活性を調査した。また、塩素処理時の条件により BPA よりも ER 結合活性の高い塩素処理副生成物の生成量の制御が可能であるかを調査した。更に、塩素処理時の BPA に対して ER 結合活性の高い塩素処理副生成物の処理性を評価することは、浄水において極めて重要なことと考えられる。そこで、通常処理である、凝集沈殿の処理性について評価した。

【方法】 ER 結合活性の評価には BPA 塩素処理水から分取カラムにより分取した塩素処理副生成物中の主産物である 1~4 塩素化 BPA を用いた。また、塩素処理副生成物の生成量の制御には pH を 6.5、7.5、8.5 と変えて、BPA 及び塩素処理副生成物の生成量を LC/ESI-MS により調査した。更に、BPA 及び塩素処理副生成物である 4 塩素化 BPA の凝集沈殿処理性を PAC (ポリ塩化アルミニウム) を用いて、ジャーテストにより評価した。

【結果及び考察】 ER 結合活性を濃度換算で BPA に対する相対活性値として評価した結果、1 塩素化 BPA は 5.5 倍、2 塩素化 BPA は 9.1 倍、3 塩素化 BPA は 5.1 倍、4 塩素化 BPA は 2.8 倍であり、1~4 塩素化 BPA は全て BPA よりも ER 結合活性が高かった。なかでも 2 塩素化 BPA は BPA に対する相対活性値が最も高かったが、エストロゲンである 17β -エストラジオールに対する相対活性値は 1.8×10^{-3} 倍とかなり低いものであった。また、塩素処理時の pH を変えて、塩素処理副生成物の生成量を調査した結果、pH が高くなると塩素との反応性が高くなることがわかった。この反応性が高くなった理由として求電子置換反応性の増大が考えられる。フェノールの pKa が 10 程度であることから BPA の pKa も同程度と考えられるため、pH が高くなれば BPA のイオン化が促進され、次亜塩素酸との反応性が高くなったものと推察された。更に、凝集沈殿の処理性を評価した結果、BPA 及び塩素処理副生成物である 4 塩素化 BPA は凝集沈殿処理での除去は困難であることがわかった。

Estrogen Receptor Binding Affinity and Water Treatment Efficiency of Chlorination By-products of Bisphenol A

Shinji Ohkubo, Takako Aizawa, Shouichi Kunikane

Department of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health, Japan

Previously, we have reported the reaction mechanism with chlorine of bisphenol A (BPA) and chlorination by-products was formed which had high ER binding affinity compared with the reactant BPA. In this study, we investigated the ER binding affinity of each chlorination by-product, and whether the formation of chlorination by-products with high ER binding affinity compared with BPA was able to controlled according to the condition of chlorination. In addition, we estimated the removal efficiency of chlorination by-products in the coagulation-sedimentation process that is conventional process in water purification plant. As a result, the ER binding affinity of mono, di, tri, tetrachloroBPA which was chlorination by-products of BPA was all higher than that of BPA, but the relative activity value to 17β -estradiol which was estrogen was considerably low. And result of investigating formation of chlorination by-products when the pH at chlorination was changed, It has been understood that the reactivity with chlorine rises when the pH rises. Moreover, result of evaluating the efficiency of the coagulation-sedimentation process, It has been understood that it is difficult to remove BPA and tetrachloroBPA by the coagulation-sedimentation process.