

# 宮城県河川中のアルキルフェノール類と排出追跡調査の一事例

## Distribution and Follow-up Survey on Release of Alkylphenol in River Water at Miyagi Prefecture

高橋紀世子 吾妻 正道\*<sup>1</sup> 斎藤 善則

Kiseko TAKAHASI, Masamichi AZUMA, Yoshinori SAITO

宮城県では、過去にノニルフェノールが魚類への内分泌攪乱作用の予測無影響濃度 ( $0.608 \mu\text{g/L}$ ) を超過した6河川を対象に、アルキルフェノール類の季節変動調査を実施している。分析方法において、前報に示したLC/MS法では妨害ピークで定量が困難な場合があったため、エチル化しGC/MS法で定量することを検討した。また、1河川(五間堀川)で4-tert-オクチルフェノールが微量ながら継続的に検出されたため、検出地点上流の河川詳細調査及び近傍工場の協力を得て追跡調査を実施した。一般的には河川で検出されるアルキルフェノールは、そのポリエトキシレートが好氣的、嫌氣的に生物分解されて生ずると言われているが、今回の調査結果では、ポリエトキシレートの生物分解物ではなく、工場の製造工程の原材料に含まれていた微量成分である4-tert-オクチルフェノールが高温高压条件下で溶出し排出されていたことに起因していた。

キーワード：ビスフェノールA；ノニルフェノール；4-tert-オクチルフェノール；GC/MS；ブラダーゴム

**Keywords** : bisphenolA ; nonylphenol ; 4-tert-octylphenol ; GC/MS ; bladder gum

### 1 はじめに

宮城県では平成11年度から内分泌攪乱物質として疑いのある物質について調査を実施している。平成15年度からは、ノニルフェノール(以下NPと略)が魚類への内分泌攪乱作用の予測無影響濃度 ( $0.608 \mu\text{g/L}$ )<sup>1)</sup> を超えて検出された6河川について、当センターでアルキルフェノールとビスフェノールA(以下BPAと略)の季節的な変動調査を実施してきた。その調査の中で、前報<sup>2)</sup> に示したLC/MS法では試料により妨害ピークで定量が困難な場合があったこと、また、底質を測定するにはさらに妨害物質が予想されることから、エチル化後GC/MS法で定量することを検討した。また、6河川中1河川(五間堀川)で4-tert-オクチルフェノール(以下4-t-Octylと略)が微量ながら継続的に検出されたため、今回、検出地点上流の河川詳細調査及び近傍工場の協力を得て追跡調査を実施したので、その結果について報告する。

### 2 試料及び方法

#### 2.1 試料

環境水及び製造工程水試料：宮城県内を流れる6河川水(大川館山大橋、吉田川二子屋橋、砂押川多賀城堰、白石川船岡大橋、増田川毘沙門橋、五間堀川矢ノ目橋)について、平成15~16年度は年4回、17年度は年2回採

水した。底質については平成17年春に測定を行った。調査地点を図1に示した。また、五間堀川の詳細調査地点については、平成17年8、9月に採水を行い、さらに近傍A工場の協力を得て製造工程水を平成18年1、2月に採水した。なお、水質試料には採水時にL-アスコルビン酸を添加(1Lにつき1g)した。

ゴム試料：A工場から提供された回収ゴムタイヤ(製造メーカー4社分)と加硫工程で使用しているブラダーゴスを溶出試験の試料とした。

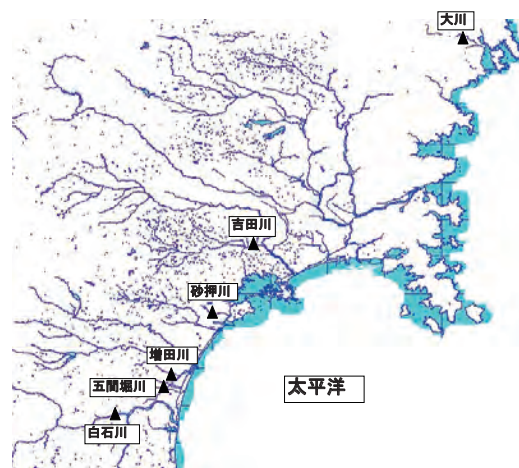


図1 宮城県6河川調査地点

\*1 現 仙南保健福祉事務所

2.2 試薬等

標準試料としては、アルキルフェノール類混合標準液(7種):関東化学(株)製(環境分析用), BPA標準品:関東化学(株)製, サロゲート試薬:4-(1-Methyl) octylphenol-d5溶液1000ppm林純薬工業(株)製, 4-n-NP-d4 関東化学(株)製, BPA-d16 関東化学(株)製, 内部標準試薬(スパイクシリンジ用);アセナフテン-d10, フェナンスレン-d10, フルオランテン-d10:各関東化学(株)製を用いた。その他の試薬類として, アセトン, メタノール, ジクロロメタン, エタノール, ヘキサン:各関東化学(株)製(残留農薬・PCB試験用), ジエチル硫酸:東京化成(株)製を用いた。

固相抽出ディスクは3MエムポアディスクSDB-XDを用い, SSが多い試料の場合はガラス繊維ろ紙ワットマン社製GMF-150を積層した。

2.3 装置及び分析条件

LC/MS: Agilent 1100 LC/MSD, カラム: ZORBAX Eclipse XDB-C18 (2.1x150mm 5μm), カラム温度: 40℃, 移動相: 水及びメタノールのグラジエント, 流速: 0.2ml/min, 注入量: 10μl, 測定モード: API-ES Negative SIM (モニターイオン表1)

GC/MS: (株)島津製作所GCMS-QP2010, カラム: HP-5 MS (i.d.0.25mmx30m, 0.25μm film), カラム温度: 50℃ (1.5min) -30℃/min-150℃ (0 min) -6℃/min-250℃ (5min), 注入口温度: 250℃, Heガス: 1ml/min, 制御モード: 線速度40cm/min, スプリットレス, 注入量: 2μl, インターフェース温度: 250℃, 測定モード: SIM (モニターイオン表1) 及びSCAN

表1 GC/MS, LC/MSモニターイオン

化学物質名	略称	測定イオン		
		GC/MS		LC/MS
		定量用	確認用	定量用
4-t-ブチルフェノール	4-t-Butyl	163	178	149
4-n-ペンチルフェノール	4-n-Pentyl	135	192	163
4-n-ヘキシルフェノール	4-n-Hexyl	135	206	177
4-t-オクチルフェノール	4-t-Octyl	163	135	205
4-n-ヘプチルフェノール	4-n-Heptyl	135	220	191
4-n-オクチルフェノール	4-n-Octyl	135	234	205
ニルフェノール 1	NP1	163	135	219
ニルフェノール 2	NP2	177	135	
ニルフェノール 3	NP3	163	135	
ニルフェノール 4	NP4	163	135	
ニルフェノール 5	NP5	177	135	
ビスフェノールA	BPA	269	284	227
アセナフテン-d10		164		
フェナンスレン-d10		188		
フルオランテン-d10		212		
4-(1-メチル)オクチルフェノール-d5	4-MOP-d5	154	126	
ビスフェノールA-d16	BPA-d16	280		241
4-n-ニルフェノール-d4	4-NP-d4			223

2.4 試験溶液の調製

2.4.1 水質試料

試料(河川水は500ml)にサロゲート(4-MOP-d5, 4-NP-d4, BPA-d16各25ng)を添加し, ガラス繊維ろ紙を敷いたエムポアディスクSDB-XDに吸着後洗浄乾燥, ジクロロメタンで溶出, 窒素パージ後環境省「外因性内分

泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」<sup>3)</sup>を参考にし, ジエチル硫酸でエチル化及びケン化処理し, ヘキサン1ml(内標準物質各50ngを含む)にて抽出脱水後GC/MSで測定した(平成16年8月まではエチル化せずにLC/MS法<sup>2)</sup>により測定した)。操作毎に空試験を実施し, ブランク値を補正した。また, 検出下限値測定のために, 超純水500mlに各標準物質5ng(NPは50ng)を添加し, 上記と同様に6回平行測定して分析法の検出下限値MDL(標準偏差×t(n-1, 0.05)×2)を求めた。

2.4.2 底質試料

遠心分離処理し間隙水を除いた湿泥10gにサロゲートを添加, メタノール30mlで2回振とう及び超音波抽出後に遠心分離し, 上澄み液を分取してMQ水を加え500mlとした。以降は水質試料と同様に操作し測定した(ガラス繊維ろ紙は積層しない)。

2.4.3 溶出試験

ゴム試料を細切(3~10mm)後重量の10倍量の水を加え, ゴムタイヤは常温及び50℃で6時間振とうし, ブラダーゴムは100℃及びオートクレーブ121℃で30分加熱した。溶出液をろ紙No.5Cでろ過後, 水質試料と同様に操作して測定した。

3 結果と考察

3.1 検出下限濃度

内分泌攪乱物質については超微量測定が要求されることから, 環境省「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」<sup>3)</sup>では目標検出限界値を示しており, 水質試料では0.01μg/L(NPのみ0.1μg/L), 底質試料では1.0μg/Kg(NPのみ10μg/Kg)となっている。今回の分析方法ではLC/MS法, GC/MS法でもこれらの目標検出下限値を満足したが, 河川水によってはLC/MS法にてBPAに妨害ピークが生じる場合があり, 平成16年8月からはGC/MS法のみで分析した。表2にGC/MS法でのMDLを示した。BPAは超純水に微量含有しており検出下限値も0.01μg/L程度であった。ただし, 今回の河川水のデータ解析においては, 平成12年度からの継続性を考慮し, 定量下限値を0.01μg/L(NPのみ0.02μg/L)とした。河川及び底質の添加回収試験結果を表3, 4に示した。河川水の回収率はバインダーなしのガラス繊維ろ紙を積層しているため, 乾燥工程でも完全には乾燥せずジクロロメタンでの溶出が不十分なためか, ガラス繊維ろ紙を積層しない底質の回収率よりやや低かった。

3.2 LC/MS法とGC/MS法の比較

前報<sup>2)</sup>でのLC/MS法による測定と, 今回の誘導体化後のGC/MS法での測定によるBPA(SIM)でのスペクトル例を図2に示した。LC/MS法では砂押川で妨害ピークによりBPAスペクトルが検出されていないが, GC/MS法はその影響がなく, 標準物質と同じスペクトルが得られている。

表2 GC/MS法での検出下限値濃度 (MDL)

化学物質名	MDL	
	河川 (500ml)	底質 (乾泥7g)
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/Kg}$
4-t-Butyl	0.010	0.7
4-n-Pentyl	0.004	0.3
4-n-Hexyl	0.003	0.2
4-t-Octyl	0.003	0.2
4-n-Heptyl	0.002	0.2
4-n-Octyl	0.002	0.1
NP av	0.017	1.2
BPA	0.011	0.8

表3 河川水の標準添加回収試験

化学物質名	n=5			
	AV %	std	CV %	
4-t-Butyl	85	12.777	15	
4-n-Pentyl	86	2.630	3.1	
4-n-Hexyl	92	2.408	2.6	
4-t-Octyl	88	2.477	2.8	
4-n-Heptyl	96	8.532	8.9	
4-n-Octyl	94	7.117	7.6	
NP1	90	6.641	7.4	
NP2	88	6.494	7.3	
NP3	88	7.076	8.0	
NP4	88	7.249	8.2	
NP5	91	7.538	8.3	
NP av	89	6.995	7.8	
BPA	80	3.550	4.4	

河川水500mlに各物質を25ng (NPは250ng) 添加

表4 底質の標準添加回収試験

化学物質名	n=3			
	AV %	std	CV %	
4-t-Butyl	114	0.8148	0.7	
4-n-Pentyl	128	3.3236	2.6	
4-n-Hexyl	126	2.6164	2.1	
4-t-Octyl	115	4.4639	3.9	
4-n-Heptyl	113	0.9259	0.8	
4-n-Octyl	99	2.8394	2.9	
NP1	94	2.2141	2.4	
NP2	101	4.0240	4.0	
NP3	101	2.8209	2.8	
NP4	99	2.7911	2.8	
NP5	97	3.0404	3.1	
NP av	98	2.9781	3.0	
BPA	100	0.9278	0.9	

湿泥10gに各物質を25ng (NPは250ng) 添加

図3に両方法での6河川の濃度の比較を示したが、妨害がないGC/MS法で若干高濃度となっている。なお、GC/MS法によるNP濃度は、表1に示した5異性体のモニターイオンの各検量線から値の平均値を求め定量値とした。

### 3.3 宮城県河川のアルキルフェノール等濃度

平成12年から14年度までの3年間にNPが魚類への内分泌攪乱作用の予測無影響濃度<sup>1)</sup>(0.608 $\mu\text{g/L}$ )を超過した6河川についてNPとBPAの濃度を図4に示した。なお、他のアルキルフェノールについては低濃度のため

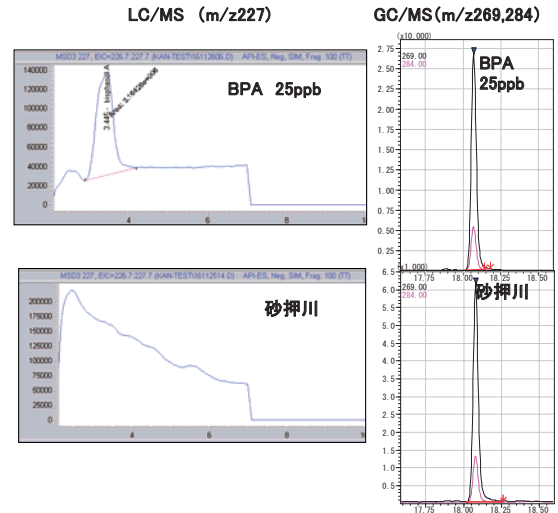


図2 LC/MS法とGC/MS法のBPA(SIM)スペクトル

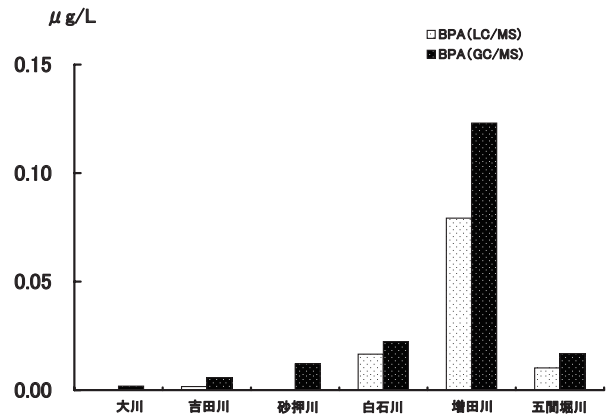


図3 BPA測定値の比較

省略した。平成13年8月に環境省からNPの魚類への影響についての発表があり、平成13年9月に日本界面活性剤工業会で第3次削減強化対策を決定したことによる自主規制の影響か<sup>4)</sup>、平成14年度にはNP濃度が減少していた。

これらの河川について平成15年度から季節変動調査を実施し、図5にその推移を示した。NPは業界の自主規制が浸透してきたこともあってか、さらに濃度が減少していた。日本界面活性剤工業会によるとアルキルフェノールエトキシレートの月次生産量は平成11年末に4500トンでピークに達した後減少し、前述の平成13年に第3次自主削減対策強化を図ってからは急速に減少し、平成16年10月には月次生産量約2000トンレベルまで半減したと報告<sup>4)</sup>している。BPA濃度の最高値は増田川毘沙門橋で0.31 $\mu\text{g/L}$ であった。他のアルキルフェノールについてはt-Butylが微量(0.01~0.02 $\mu\text{g/L}$ )、4-t-Octylが五間堀川矢ノ目橋で0.01~0.08 $\mu\text{g/L}$ 、増田川で0.01 $\mu\text{g/L}$ が検出されたが、それ以外は検出されなかった。

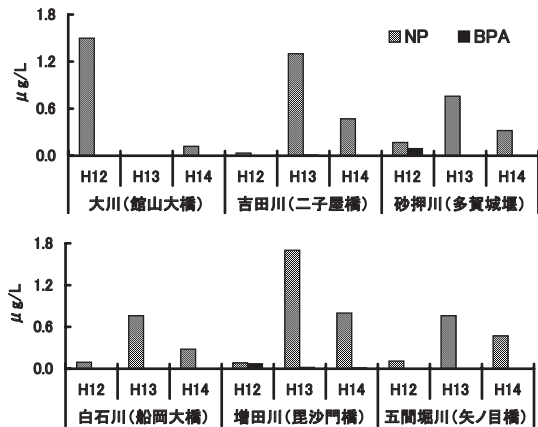


図4 平成12~14年度のNP及びBPA濃度

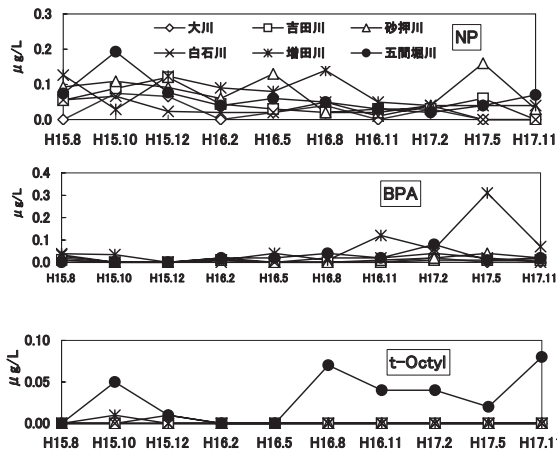


図5 平成15~17年度の各河川のNP, BPA, 4-t-Octyl濃度

平成17年5月に6河川の底質調査を実施した結果を図6に示す。大川の底質はヘドロ状であり、6河川中で強熱減量とNP濃度が最も高く、他の河川はすべて砂質であった。また、五間堀川では継続的に4-t-Octylが河川水中で検出されていることもあり、底質でも五間堀川が最高濃度の1.6µg/kg(乾泥)であった。

平成10~15年度に環境省で実施した全国環境実態調査<sup>5)</sup>のNP検出濃度範囲、河川ND(<0.05-0.1)~21µg/L、底質ND(<15-87)~12000µg/kg、BPA検出濃度範囲、河川ND(<0.01)~19µg/L、底質ND(<1-35)~550µg/kg、4-t-Octyl検出濃度範囲、河川ND(<0.01)~13µg/L、底質ND(<1-10.5)~170µg/kgと比較すると、宮城県内の6河川の水質と底質中の濃度はかなり低濃度である。しかし、五間堀川矢ノ目橋の4-t-Octylは低濃度ではあるが、県内6河川中の1河川のみで継続して検出されていることと放流地点での河川水の4-t-Octyl濃度が予測無影響濃度(0.992µg/L)を超えている可能性もあることから、排出源の究明を実施することとした。

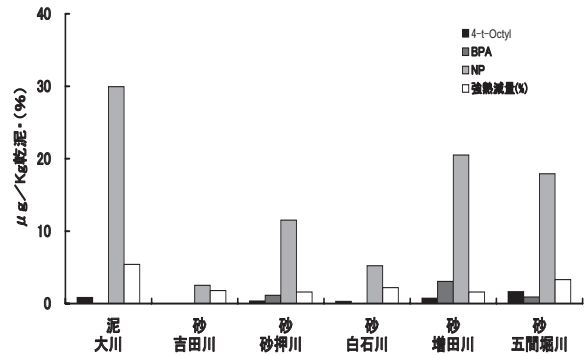


図6 6河川底質中の4-t-Octyl, BPA, NP濃度と強熱減量

### 3.4 五間堀川上流側詳細及び追跡調査

図7に示した五間堀川の定点である矢ノ目橋の上流側を平成17年8月に調査した結果を図8に示す。地点No.4の岩沼橋で4-t-Octyl濃度(0.032µg/L)が上昇していることが判明した。同9月に岩沼橋周辺のA工場の協力を得て工場排水を採水し、さらに図9に示した五間堀川の河川水及び古川堀側溝水についての追跡調査を実施した結果、図10に示すように工場排水から0.59µg/L、古川堀側溝水⑤から0.80µg/L、工場排水流入前の江戸橋①では0.01µg/L未満、岩沼橋③では0.11µg/L、定点④の矢ノ目橋では0.018µg/Lであった。



図7 五間堀川上流側詳細調査地点

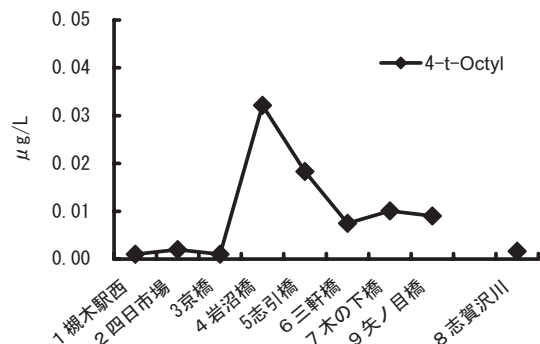


図8 五間堀川各採水地点の4-t-Octyl濃度



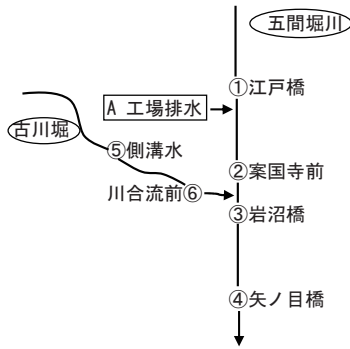


図9 五間堀川追跡調査地点

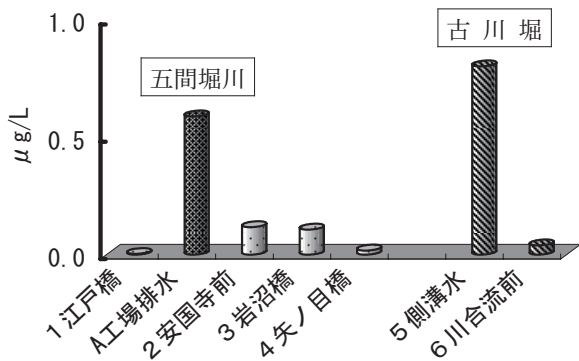


図10 追跡調査地点の4-t-Octyl濃度 (H17. 9)

4-t-Octylの負荷量は、工場排水量約2500トン/日から計算すると1.48g/日となる。また、古川堀側溝水⑤の流量約1300トン/日からの古川堀の負荷量は1.04g/日であり（川合流前⑥地点での流量は測定出来なかったため古川堀側溝水⑤でのデータを用いた）、五間堀川へ流入する負荷量は合計で2.52g/日となる。一方、岩沼橋の流量約27000トン/日と4-t-Octyl濃度0.11μg/Lから計算すると、岩沼橋での河川水の負荷量は2.97g/日となり、負荷量収支は概ね一致する。

3.5 ゴムタイヤの溶出試験

A工場はゴム関連品の製造をしており、PRTR及びMSDSからゴムに添加したフェノール樹脂に不純物として4-t-Octylが混在することが判明したが、工場側は工場排水は主にボイラー冷却水であるとの説明であった。

敷地内には回収品の間処理施設があり、切断し工場の燃料として再利用している。回収ゴムタイヤ（4社製品）を細切し溶出試験を実施したところ0.34~10μg/Lの4-t-Octylが溶出した。結果を図11に示したが、製造会社により溶出量は異なり、添加剤の配合割合や4-t-Octylの混在量の違いやタイヤの使用履歴等に起因するものと考えられた。また、溶出温度を高くすると溶出量は増加した。なお、今回の溶出試験方法については、回収タイヤが敷地内に野積みになっている現状から、降雨により溶出する可能性と夏場の高温時の溶出をも考慮し、産業廃棄物の検定方法<sup>6)</sup>に準じた方法で、常温と50℃の二つの条件で6時間振とう溶出を行った。この結果から、水

とゴムタイヤが接する場があれば4-t-Octylが溶出する可能性もあると考えられた。

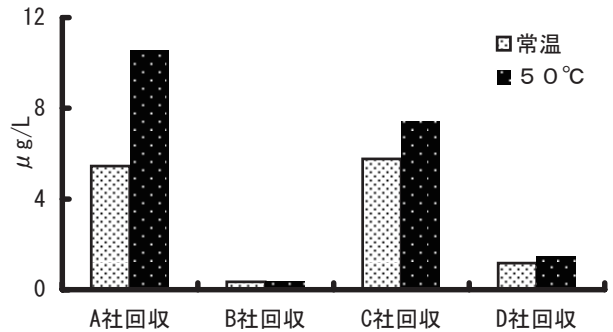


図11 回収タイヤの4-t-Octyl溶出試験結果

3.6 工場内工程水の調査

工場排水から4-t-Octylが検出される原因を解明するため、平成18年1月にA工場内の排水処理施設である油分離槽への流入水と終末排水を測定した。その結果を表5に示したが、第1、第2油分離槽の流入水から約2μg/L、終末排水から1.5μg/Lと、4-t-Octylの魚類への予測無影響濃度(0.992μg/L)<sup>7)</sup>を超える濃度が検出された。この値は平成17年8月の終末排水濃度の2.5倍の濃度であり、明らかに工程水に含まれていることが判明した。

表5 A工場の4-t-Octyl濃度 I

μg/L	
A工場工程水	4-t-Octyl
第1油分離槽流入水	2.1
第2油分離槽流入水	2.0
終末放流口	1.5

平成18年2月に、工場側の協力を得て工程毎の説明を受けると共に主な工程水を採取した。図12にA工場排水等処理系統図を、表6に採水箇所の4-t-Octyl濃度を示した。系統図中の水量は平成15年時のものであり現時点（前述放流量2500トン/日）とは多少異なるが、排水量の大体の目安と考えることとした。

「トレッド押しクーリング」はタイヤのトレッド部分の加熱加工後にシャワー水で冷却する工程で排水量は不明である。4-t-Octyl濃度は0.26μg/Lであるが「第1油分離槽」の2.3μg/Lと比較し低濃度であった。また、「オープン缶ドレイン」は製造後の不良タイヤを修正するスチーム缶からのドレイン水である。この工程は実際にタイヤと蒸気が接触していた箇所でもあり、高温の蒸気が接触（約200℃15分）するため4-t-Octyl濃度は62μg/Lと高濃度であったが、排水量全体に占める割合は0.02%以下と工場排水濃度に影響を与えるものではないと考えられた。

「C-1冷却水回収槽」は加硫工程の蒸気の冷却水槽であり、4-t-Octyl濃度は9.4μg/Lであった。この冷却水は工場内で循環しオーバーフロー分が排出され、排出量が全工場排水の3、4割を占めており、工場排水の4-t-Octyl濃度への負荷は大きいと考えられた。しかし、冷却水回収槽に排出される蒸気は直接タイヤに接しないとの工場側の説明であったため、加硫工程についてさらに詳しく調査をすることとした。なお、第1油分離槽の濃度は1月と同程度の濃度であり、終末排水は0.57μg/Lであった。

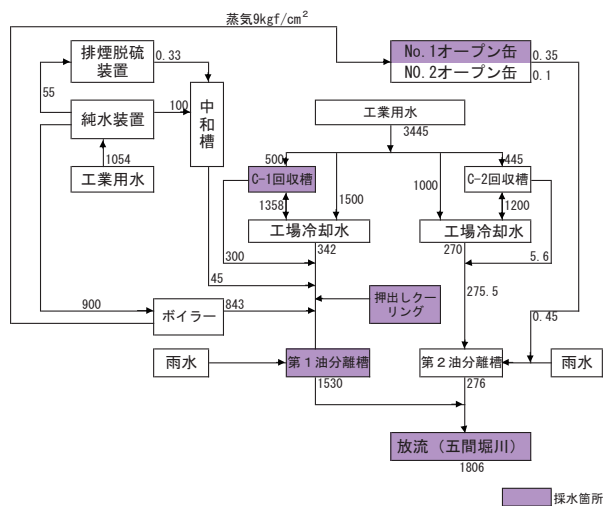


図12 A工場排水等処理系統図  
(平成15年・単位：トン/日)

表6 A工場の4-t-Octyl濃度Ⅱ

	μg/L
A工場工程水	
トレッドゴム押しクレーン	0.26
オープン缶ドレイン	62
C-1冷却水回収槽	9.4
第1油分離槽流入水	2.3
終末放流口	0.57

加硫工程では、生タイヤを金型に入れブラダーというゴム風船状の圧縮装置で内側から金型に向け高温高圧の水蒸気(約160℃13分)で押しつける。この時の熱と圧力によりゴムの分子と硫黄の分子が結合し、生タイヤのゴムに弾力性と耐久性が生まれる。このブラダーゴムに接触した水蒸気が冷却されて工場内の循環水として利用されていた。従って、蒸気はタイヤには直接接しないがブラダーゴムには接しており、この過程で4-t-Octylが溶出したものと考えられた。

3.6 ブラダーゴムの溶出試験

使い古しのブラダーゴムの工場から貰い受け溶出試験を実施した。工場の加硫工程での加温条件は約160℃13分ではあるが、実験室内では再現が難しいため、常圧

100℃30分とオートクレーブ121℃30分の条件で溶出試験を行った。その結果を表7に示した。4-t-Octyl濃度は各々30、85μg/Lと、オートクレーブ121℃では常圧100℃の約3倍近い濃度であった。4-t-Octylの沸点は158℃<sup>8)</sup>であり、工場の加硫工程では160℃で加温されていることを考慮すると、実際にはより高濃度の4-t-Octylが溶出する可能性がある。また、加硫成型器は工場内に約500器あり、ブラダーゴムは2週間程度で交換しており、この加硫工程が4-t-Octylの主な発生源であることが判明した。

表7 ブラダーゴムの溶出試験結果

		μg/L
溶出条件	圧力	4-t-Octyl
100℃30分	常圧	30
121℃30分	オートクレーブ	85

4 まとめ

分析方法においては、BPA等に妨害ピークが認められたLC/MSと比較し、誘導体化後GC/MSで測定した場合は妨害ピークも少なく精度良く測定出来た。

一般的には河川で検出されるアルキルフェノールは、そのポリエトキシレートが好氣的、嫌氣的に生物分解されて生ずると言われており<sup>9)</sup>、また、岡崎<sup>10)</sup>はある工場排水中のNPとエトキシ類はノニルフェノールポリエトキシレート(NPE)が分解したのではなく、NPEに含まれているNPやエトキシ類である可能性が高いと報告している。今回の五間堀川で検出された4-t-Octylについても、そのポリエトキシレートの生物分解物ではなく、工場の製品や工程での原材料の含有成分に起因していた。原材料のMSDSには、含有量1wt%以上の物質についてのみ記載されることが多く、必ずしも微量成分までが表記されているわけではない。しかし、工業製品の製造には生態系を含めた環境に配慮した原材料の使用が望まれる。

今回協力頂いたA工場では、今回の調査結果をもとに原材料メーカーに4-t-Octyl freeの原材料の納入を依頼しているとのことである。

今後とも五間堀川の4-t-Octyl濃度を監視していくとともに、その結果に応じた追加調査を続けていきたい。

謝辞

今回の調査にあたり、A工場から製造工程水や工場排水の採取及び回収タイヤやブラダーゴムの試料提供等にご協力をいただいたことに深く感謝します。

文献

1) 環境省平成13年度第1回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料(2001)

- 2) 柳茂, 泉澤啓, 高橋正弘, 斎藤善則: 水中における低濃度レベルの環境ホルモンの分析方法の検討, 宮城県保健環境センター年報, **22**, 162 (2004)
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課長通知“外国性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルについて”平成10年10月8日, 環水管第278号 (1998)
- 4) 日本界面活性剤工業会ホームページ <http://www.jp-surfactant.jp/index.html>
- 5) 環境省平成16年度第3回内分泌攪乱化学物質問題検討会参考資料5“化学物質の内分泌攪乱作用に関する環境省の今後の対応方針について”(2005)
- 6) 環境庁告示第13号 (1973)“産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法”昭和48年2月17日
- 7) 環境省平成14年度第1回内分泌攪乱化学物質問題検討会資料 (2002)
- 8) 化学物質の環境リスク評価, 第2巻, p70 (2003), (環境省環境保健部環境リスク評価室).
- 9) 磯部友彦, 高田秀重: 水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響, 水環境学会誌, **21**, 203 (1998).
- 10) 岡崎幸司: 静岡市内の河川中におけるノニルフェノール等の実態と非イオン界面活性剤中の成分, 用水と廃水, **46**, 402 (2004).