

報告

神奈川県における水環境中のトリクロサン及び有機リン酸トリエステル調査

飯田勝彦
(水質環境部)

Note

Study of Triclosan and Organophosphoric Acid Triesters in Aquatic Environment of Kanagawa Prefecture.

Katsuhiko IIDA
(Water Quality Division)

キーワード：トリクロサン、有機リン酸トリエステル、環境汚染

1. はじめに

我々を取り巻く環境においては様々な化学物質が使用されており、水域においても多くの化学物質に汚染されていることが考えられる。しかし、これらの化学物質は河川水中では低濃度であり、分解、蒸発しながら大部分は海域に移行しそこに存在する。一方、ムラサキガイは特定の水域に生息しその水域の化学物質を濃縮する働きがあり、これまでにモニタリングなど多くの環境汚染物質の調査例^{1) 2)}がある。そこで、ダイオキシンの前駆物質として問題視され³⁾、河川の底質から検出されている⁴⁾トリクロサンと平成5年度に相模川の調査で汚染例⁵⁾のあった有機リン酸トリエステルについて、その環境中の挙動を把握するため、神奈川県内の水域における水質、底質及びムラサキガイ中の実態を調査した。

2. 実験方法

2.1 調査及び試料

調査地点を図1に示した。海域の調査地点として久里浜港、小田原港及び小網代湾において、それぞれ平成8年9月26日、10月11日及び14日に海水、底質及びムラサキガイを採取した。河口部の調査地点としては相模川と田越川の河口において、それぞれ平成8年9月25日と10月15日に海水、底質及びムラサキガイを採取した。また、河川の調査地点として相模川の寒川取水堰、酒匂川の飯泉取水堰及び境川の境川橋で平成9年1月29日に河川水と底質を採取した。

底質は採取後、小石、貝片や異物を取り除いてろ紙上に一夜放置して水分を除き分析試料とした。ムラサキガイは数十個をむき身にしてふるい上に約20分間放置して水分を除きホモジナイザーで均一化後、分析



図1 調査地点

試料として凍結保存した。

2.2 分析方法

分析対象物質はトリクロサンとその代謝物のトリクロサンメチル及び有機リン酸トリエステルとしてリン酸トリブチル (TBP)、リン酸トリス (2-クロロエチル) (TCEP) 及びリン酸トリス (ブトキシエチル) (TBXP) である。

分析方法は環境庁の方法^{6) 7)}に準じた。トリクロサンはフェノール類でありそのままでは感度が悪いのでジアゾメタンでメチル化し、トリクロサンメチルとして定量した。トリクロサンメチルは抽出時にトリクロサンと分けてそのまま定量した。水質試料については水酸化ナトリウムでアルカリ性とし、ヘキサンで洗浄、塩酸で酸性とし、ヘキサンで抽出した後ジアゾメタンでメチル化しGC/MSで定量した。底質試料については、アセトン超音波抽出し、アルカリ性下でヘキサン洗浄し、ヘキサン層を取りトリクロサンメチルを定量した。トリクロサンは水溶液を酸性とし、ヘキサンで抽出し、メチル化し、フロリジルカラムでクリーンアップして定量した。ムラサキイガイは、アセトニトリルで抽出し、アセトニトリル/ヘキサン分配により脂質を除去した後、アルカリ性下でヘキサン洗浄し、ヘキサン層をトリクロサンメチルの定量に用いた。トリクロサンは水溶液を塩酸酸性とし、ヘキサンで抽出し、メチル化しさらに生体成分を除去するためにケン化、フロリジル

クリーンアップし定量した。

有機リン酸トリエステル類は、水質試料についてはジクロロメタンで抽出した後GC/MSで定量した。底質及びムラサキイガイについてはアセトニトリルで抽出して塩化ナトリウム溶液を加えてジクロロメタンで抽出した。さらにヘキサンに転溶し、フロリジルカラム及び活性炭カラムでクリーンアップし、GC/MSで定量した。図2にその分析方法の概要を示す。

2.3 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計はHP6890を用いた。その測定条件を以下に示した。

カラム	HP-5 30m×0.32mm 膜厚0.5μm
カラム温度	70℃ (2min) - 15℃/min - 280℃ (5min)
注入口温度	250℃
キャリアーガス	He カラムヘッド圧40kPa
注入方法	スプリットレス (1分間パージ)
イオン化電流	300μA
イオン化電圧	70eV
モニターイオン	トリクロサンメチル (302、304)、 TBP (99、155)、TCEP (249、205)、 TBXP (299、199) 内標準 フルオランテン-d ₁₀ (212)

[トリクロサンとトリクロサンメチル]

(海水と河川水)

試料-酸性-ヘキサン抽出-脱水、濃縮-ジアゾメタン、メチル化-GC/MS

(底質)

試料-アセトン超音波抽出-遠心分離-アルカリ水溶液-ヘキサン抽出-フロリジルカラム-GC/MS トリクロサンメチル

|
酸性-ヘキサン抽出-メチル化-フロリジルカラム- GC/MS トリクロサン

(ムラサキイガイ)

試料-アセトニトリル抽出-遠心分離-アセトニトリル分配-アルカリ水溶液-ヘキサン抽出-フロリジルカラム-GC/MS トリクロサンメチル

/
酸性-ヘキサン抽出-メチル化-ケン化-フロリジルカラム- GC/MS トリクロサン

[有機リン酸トリエステル]

(海水)

試料-ジクロロメタン抽出-脱水、乾固-ヘキサン溶解-GC/MS

(底質、ムラサキイガイ)

試料-アセトニトリル抽出-遠心分離-水溶液-ジクロロメタン抽出-ヘキサン転溶-フロリジルカラム-2%メタノール含有ジクロロメタン溶出-活性炭カラム精製-2%メタノール含有ジクロロメタン、ベンゼン溶出-濃縮-GC/MS

図2 分析方法の概要

3. 結果と考察

3.1 トリクロサンとトリクロサンメチル

海域における環境媒体中のトリクロサンとその代謝物のトリクロサンメチル濃度を表1に示した。海水にはトリクロサンは検出されなかった。底質については、相模川河口でトリクロサンが0.017 $\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$ 、トリクロサンメチルも0.005 $\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$ 検出された。ムラサキイガイについては、トリクロサンは5地点とも検出されなかったが、相模川河口でトリクロサンメチルが0.009 $\mu\text{g/g}$ 検出された。トリクロサンは、抗微生物活性物質で石けん、洗剤などの消毒剤として添加して使用されており広く河川への流入が考えられる。環境庁の実施した平成7年度化学物質環境調査結果⁹⁾では、水質及び魚類からは検出されなかったが底質で8地点中7地点からトリクロサンが検出され、検出範囲は0.005~0.079 $\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$ であった。環境庁の調査ではトリクロサンメチルを分析していないが、Miyazakiらの調査⁸⁾では1981年に東京湾のムラサキイガイから0.02 $\mu\text{g/g}$ のトリクロサンメチルを検出している。さらに、これはトリクロサンが生物的メチル化によりトリクロサンメチルになったものとしている。このように相模川河口の結果もムラサキイガイではトリクロサンを取り込んでメチル化しトリクロサンメチルとして蓄積していると考えられ、生物も汚染していることが分かった。

河川における環境媒体中のトリクロサンとトリクロサンメチル濃度を表2に示した。飲料水源である相模川の寒川取水堰と酒匂川の飯泉取水堰では河川水、底質

ともに検出されなかったが、境川の境川橋でトリクロサンが河川水で0.09 $\mu\text{g/l}$ 、底質で0.025 $\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$ 検出された。相模川においても、寒川取水堰ではトリクロサンが検出されなかったが河口部の底質から検出された。境川橋や相模川河口部の上流には下水道排水が放流されていること及び国立環境研究所の平成5年度の調査で、東京都の流域下水道の放流水からトリクロサンが検出 (0.3 $\mu\text{g/l}$) されていることから、トリクロサンによる汚染は生活排水の影響が考えられる。

図3に相模川河口のムラサキイガイ中のトリクロサンメチルの濃度の経年変化を示した。これをみると、平成6年0.015 $\mu\text{g/g}$ 、7年0.01 $\mu\text{g/g}$ 、8年0.009 $\mu\text{g/g}$ とわずかに減少の傾向がうかがわれる。このことからトリクロサンの水系への汚染は年々増加していないと思われる。

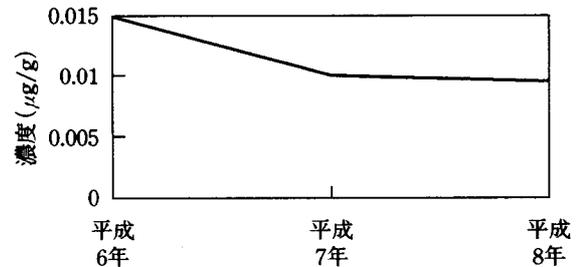


図3 相模川河口のムラサキイガイ中のトリクロサンメチル濃度の経年変化

表1 海域における環境媒体中のトリクロサンとトリクロサンメチル濃度

地点名	海水 ($\mu\text{g/l}$)		底質 ($\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$)		ムラサキイガイ ($\mu\text{g/g}$)	
	トリクロサン	トリクロサンメチル	トリクロサン	トリクロサンメチル	トリクロサン	トリクロサンメチル
久里浜港	<0.002	<0.002	<0.003	<0.003	<0.005	<0.005
小網代湾	<0.002	<0.002	<0.003	<0.003	<0.005	<0.005
小田原港	<0.002	<0.002	<0.003	<0.003	<0.005	<0.005
相模川河口	<0.002	<0.002	0.017	0.005	<0.005	0.009
田越川河口	<0.002	<0.002	<0.003	<0.003	<0.005	<0.005

表2 河川における環境媒体中のトリクロサンとトリクロサンメチル濃度

地点名	海水 ($\mu\text{g/l}$)		底質 ($\mu\text{g/g} \cdot \text{dry}$)	
	トリクロサン	トリクロサンメチル	トリクロサン	トリクロサンメチル
相模川(寒川取水堰)	<0.02	<0.02	<0.003	<0.003
酒匂川(飯泉取水堰)	<0.02	<0.02	<0.003	<0.003
境川(境川橋)	0.09	0.09	0.025	<0.003

3.2 有機リン酸トリエステル

海域における環境媒体中の有機リン酸トリエステル濃度を表3に示した。有機リン酸トリエステルはTBP、TCEP及びTBXPの3物質を分析したが、3物質ともにすべての地点、環境媒体中に検出された。海水においては、TBPが0.02~0.08 μg/l、TCEPが0.10~0.42 μg/l、TBXPが0.05~0.20 μg/l、底質においてはTBPが0.002~0.003 μg/g·dry、TCEPが0.010~0.016 μg/g·dry、TBXPが0.005~0.010 μg/g·dryであった。また、ムラサキガイにおいては、TBPが0.001~0.0025 μg/g、TCEPが0.004~0.010 μg/g、TBXPが0.0075~0.015 μg/gであった。

各地点のTBP、TCEP及びTBXP濃度に差はなく県内全域で汚染が見られた。それぞれの地点におけるTBP、TCEP及びTBXP間の濃度レベルを比較してみると、水質と底質はTCEP>TBXP>TBPであり、大阪湾の海水中の濃度レベル⁹⁾と同様である。この状況は、福島が述べているように、海域においては、TCEPのような含塩素系の有機リン酸トリエステルは分解されずにきわめて安定に存在することによるものと思われる。また、底質においては水質と同様にTCEPが最も高く、TBPが低いという傾向があった。これは、通常底質中では疎水性の物質の濃度が高くなる傾向があるが、3物質ともに水溶解度の

大きい有機リン酸トリエステルであり、水質環境を反映したものと思われる。

表4に海域におけるムラサキガイによる有機リン酸トリエステルの生物濃縮係数を示した。logPowと生物濃縮係数は比例すると考えられるが、logPowの異なるTBPとTCEPが同レベルであった。これはムラサキガイに濃縮されたTBPが分解、代謝され、難分解性のTCEPが濃縮蓄積しlogPowの数値とは逆に大きくなったものと考えられる。

また、これらの濃縮係数を他の物質と比較すると、トリブチルスズは2000~10000¹⁰⁾、DDTは40000~690000であり、これよりかなり小さく、生物濃縮の程度は低いものと考えられる。

4. まとめ

神奈川県内の沿岸域における環境媒体中のトリクロサンと有機リン酸トリエステルの汚染実態を調査した。トリクロサンは相模川河口のムラサキガイ中でトリクロサンメチルとなって残留していた。有機リン酸トリエステル(TBP、TCEP及びTBXP)は海水、底質及びムラサキガイの各媒体、各地点でほぼ同レベルで検出されたが、ムラサキガイにおける生物濃縮の程度は低かった。

表3 海域における環境媒体中の有機リン酸トリエステル濃度

地点名	海水 (μg/l)			底質 (μg/g·dry)			ムラサキガイ (μg/g)		
	TBP	TCEP	TBXP	TBP	TCEP	TBXP	TBP	TCEP	TBXP
久里浜港	0.04	0.24	0.10	0.002	0.013	0.007	0.0025	0.004	0.015
小網代湾	0.02	0.10	0.05	0.002	0.010	0.006	0.0015	0.007	0.0075
小田原港	0.02	0.12	0.20	0.002	0.012	0.006	0.001	0.006	0.0075
相模川河口	0.05	0.20	0.05	0.003	0.016	0.010	0.002	0.010	0.0075
田越川河口	0.08	0.42	0.05	0.003	0.015	0.005	0.002	0.009	0.010

表4 ムラサキガイによる有機リン酸トリエステルの濃縮係数と物理化学的性質

	TBP	TCEP	TBXP
久里浜港の濃縮係数	63	17	150
小網代湾の濃縮係数	75	70	150
小田原港の濃縮係数	50	50	38
相模川河口の濃縮係数	40	50	150
田越川河口の濃縮係数	25	21	200
水溶解度 (mg/l)	280	8300	1100
比重	0.98	1.43	1.02
log Pow	4.00	1.49	3.65

参考文献

- 1) E.D.Goldberg : *Environ. Monit. Assess.*, **7**, 91-103 (1986).
- 2) 飯田勝彦, 小倉光夫 : 神奈川県環境科学センター研究報告, **16**, 45-48 (1993).
- 3) 兼俊明夫, 小川広, 桂英二, 金島広恭 : 環境化学, **2**, 515-522 (1992).
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課 : 化学物質と環境, 平成8年12月.
- 5) 三島聡子, 飯田勝彦 : 神奈川県環境科学センター研究報告, **18**, 47-53 (1995).
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課 : 平成6年度化学物質分析法開発調査報告書, 201-219.
- 7) 公害研究対策センター : 有害化学物質分析法指針 [1993年版], 131-147.
- 8) T.Miyazaki, T.Yamagishi, M.Matsumoto : *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **32**, 227-232 (1984).
- 9) 福島実 : 水環境学会誌, **19**, (9), 8-15 (1996).
- 10) 小倉光夫, 飯田勝彦, 鷲山享志 : 神奈川県環境科学センター研究報告, **18**, 41-46 (1995).