

2.2 化学物質の検索

TOX濃度の最も高かったst.13において河川水を1992年3月に採水し、以下のとおり分画を行い化学物質を検索した。河川水20ℓを1mol/ℓ塩酸でpH2以下にして塩化ナトリウム60gを加え、ジクロロメタン200ml及び100mlで抽出し、これを合わせてジクロロメタン層とした。水層を1mol/ℓ水酸化ナトリウム溶液でpH12とし、ジクロロメタン200ml及び100mlで抽出し、これを合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮して塩基性分画とした。先のジクロロメタン層をpH12に調整した3%塩化ナトリウム溶液300ml及び150mlで抽出し、ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮して中性分画とした。また、水層を1mol/ℓ塩酸でpH2とし、ジクロロメタン100ml及び50mlで抽出し、これを合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮してこれを酸性分画とした。さらに中性分画はジクロロメタンを揮散させてヘキサンに溶解し、130℃で一夜活性化したシリカゲル(40~100メッシュ)5gを用いたカラムクロマトを行った。まずヘキサン100mlで溶出し、これをヘキサンフラクションとした。次に30%エチルエーテル/ヘキサン100mlで溶出し、これをエーテルフラクションとした。最後に30%アセトン/ヘキサン100mlで溶出し、これをアセトンフラクションとした。酸性分画はGC/MS注入前にエチル化した。すなわち、濃縮管中のジクロロメタンを揮散させ、ジメチルホルムアミドエチルアセトール0.5mlを加え、70℃で30分間密栓して反応させた。反応後水5mlを加え、ヘキサン5mlで抽出し無水硫酸ナトリウムで脱水した。それぞれを約2mlに濃縮して以下の条件のGC/MSにより化学物質の検索を行った。河川水の分画操作のフローを図2に示した。

GC/MS分析条件

カラム	DB-1 30mx0.32mm i.d
	膜厚 1 μm
カラム温度	50℃ (2 min) - 20℃/min - 250℃ (13min)
注入口温度	260℃
セパレーター温度	280℃
キャリアガス	He 40kPa
注入法	スプリットレス
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	300 μA

2.3 TCBとTCAの分析

TCBとTCAの分析方法について検討した。標準品についてはTCB(1,3,5-TCB、1,2,4-TCB、1,2,3-TCB)は東京化成工業より購入し、TCAは2,3,4-TCAと2,3,6-TCAをジーエルサイエンスより、2,4,6-TCAを東京化成工業より購入した。2,3,5-TCA、2,4,5-TCA、3,4,5-TCAは市販品がないのでフェノールをメチル化した。すなわち、スベルコの該当するトリクロロフェノールにトリメチルシリルジアゾメタン10%ヘキサン溶液とメチルアルコール0.5mlを加え、室温で30分間反応させた後溶媒を揮散させ白色の結晶を得た。

これら9種類についてディーンスターク蒸留法⁷⁾⁸⁾⁹⁾により分析法を検討した。分析方法は河川水500mlを丸底フラスコにとり沸騰石とヘキサン2mlを入れ、改良型精油定量器の抽出部にヘキサン2mlを入れ、2時間加熱還流させる。抽出部のヘキサンを分離し、濃硫酸1mlを加え振とうし、ヘキサンを加えて4mlに定容しGC-ECDで分析した。

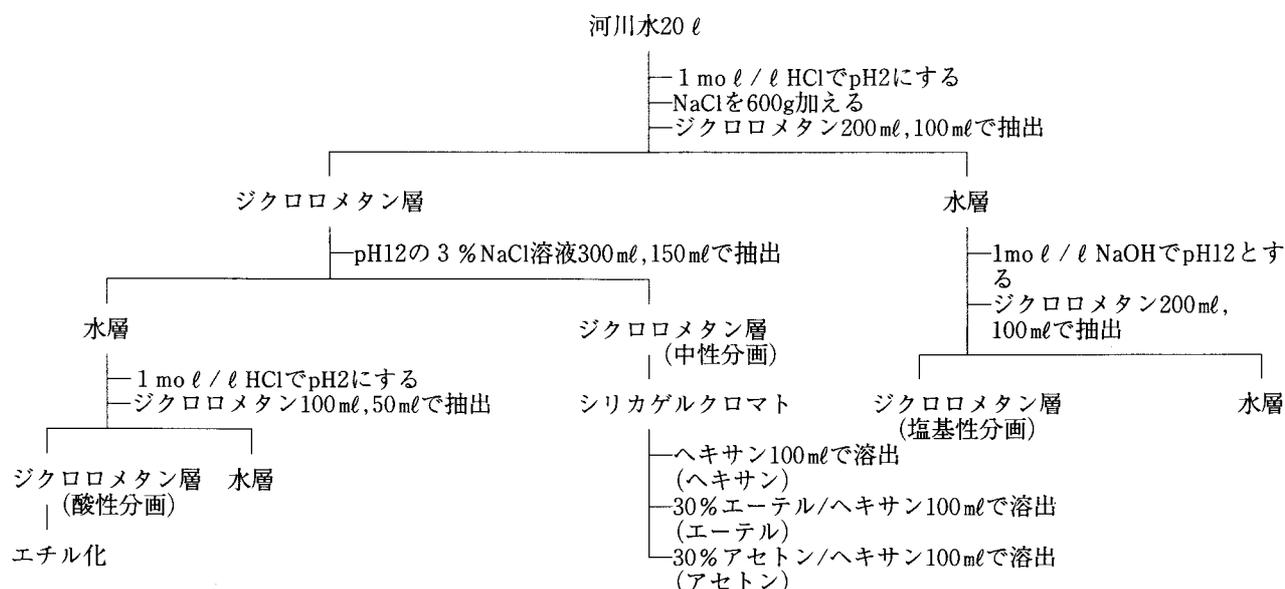


図2 河川水の分画フロー

ガスクロマトグラフ分析条件

カラム	DB-1 30m x 0.32mm i.d. 膜厚 1 μm
カラム温度	60℃ (2 min) - 10℃/min - 160℃ (15min)
注入口温度	240℃
検出器温度	240℃
キャリアーガス	N ₂ 0.8Kg/cm ²
注入法	スプリットレス

2.4 TCBとTCAの調査

相模川水系の河川水について、1993年10月と12月に本川6地点(St.1,5,7~9,16)、支川8地点(St.17~24)の14地点(図1参照)で調査を行った。

3. 結果

3.1 TOX濃度の高い地点の調査

相模川本川の上流から下流までの7地点で河川水を採水し、TOX濃度を測定した結果、表1に示すとおり湘南大橋が30ppbと最も高く、相模川の下流域の神川橋から湘南大橋の間の流域に有機塩素化合物の存在量が多いことが推定できた。

表1 相模川における河川水中のTOX濃度

地点No.	橋名	TOX濃度(ppb)		
		1990.12.16	1991.1.8	1991.1.22
St. 2	境川橋	0.89	3.72	
St. 3	相模湖大橋	2.27	1.54	
St. 4	城山大橋	0.83	0.53	
St. 6	昭和橋	4.18	0.00	
St. 8	相模大橋	9.52	1.17	
St.10	神川橋	2.00	6.48	
St.11				21.1
St.12				6.39
St.13				151
St.14				38.2
St.15	馬入橋			38.8
St.16	湘南大橋	30.4	29.7	45.0

さらに神川橋から河口の湘南大橋までの流域について調査を行った結果、表1に示すとおりst.13の地点のTOX濃度が最も高かった。この結果から、この地点より採水した河川水より化学物質の検索をすることとした。

3.2 検索された化学物質

各フラクションから検索された化学物質の主なものを

表2に示した。中性分画のヘキサンフラクションからは脂肪族炭化水素、フタル酸エステル、塩素化ベンゼン、トリクロロアニリン及びTCAが検索された。図3にTCAのマススペクトルを示した。エーテルフラクションからはフタル酸エステル、ジメトキシベンゼン及びクロロアニリン等が検索された。アセトンフラクションからはリン酸トリエステル類が検索された。また、酸性分画からは多くの脂肪族カルボン酸及び塩素化フェノールが検索された。さらに、塩基性分画からはキノリン及びピリジン等が検索された。

表2 検索された主な物質

分画・フラクション	保持時間(分)	物質名
中性・ヘキサン	7.06	ジクロロベンゼン
	8.32	トリクロロベンゼン
	9.98	トリクロロアニソール
	10.57	トリクロロアニリン
	11.63	フタル酸ジエチル
	12.73	ベンチルヘプチルベンゼン
	14.43	フタル酸ブチルメチルプロピル
	中性・エーテル	8.05
8.39		ジメトキシベンゼン
9.03		ベンズイソチアゾール
10.95		ビス(ジメチルエチル)メチルフェノール
11.63		フタル酸ジエチル
11.75		N-エチル-N-(2-メチルフェニル)
14.42		フタル酸ジブチル
中性・アセトン		10.45
	11.95	リン酸トリブチル
	12.60	リン酸トリ(2-クロロエチル)
	13.27	メチルチオベンゾチアゾール
塩基性	9.58	N,N-ジブチル-フォルムアミド
	10.08	メチルピロリジンニルピリジン
	10.72	N-シクロヘキシルシクロヘキサミン
	10.79	ジメチルキノリン
酸性	8.35	メチルオクタノン酸
	8.49	安息香酸
	8.69	オクタノン酸
	9.19	アセチルメチルブタン酸
	9.51	ノナン酸
	10.05	メチルフェニルオキシランカルボン酸
	10.28	デカン酸
	10.48	トリクロロフェノール
	11.70	ドデカン酸
	12.90	フタル酸
	13.05	テトラデカン酸
	14.82	ヘキサデカン酸
	16.96	リノレイン酸
	17.07	オクタデセン酸
17.46	メチルヘプタデカン酸	

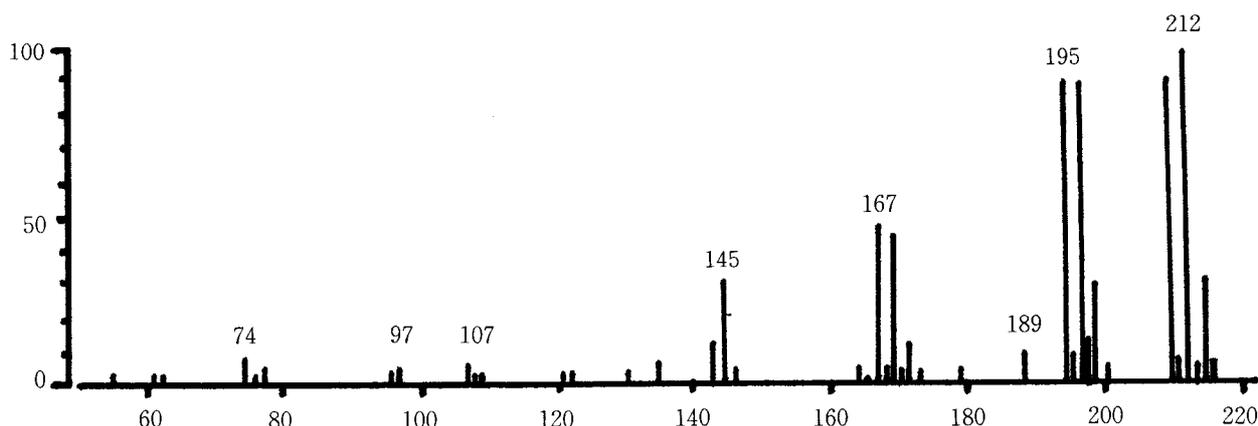


図3 TCAのマスペクトル

検索された有機塩素化合物はクロロベンゼン類、トリクロロフェノール、トリクロロアニリン及びTCAであった。これらの物質の全国調査例⁶⁾をみると、トリクロロフェノールは1978年、トリクロロアニリンは1981年の調査で水質に検出されなかった。TCBは1979年の調査で水質に0.01~0.13ppbの範囲で検出され、淀川水系⁷⁾でも検出されている。また、TCAは原材料として使用されていないがトリクロロフェノールが環境中で生物によりメチル化されて生成する¹⁰⁾と言われており、生物¹¹⁾や下水処理水¹⁰⁾に検出されているが、河川水の調査例もないのでTCAをTCBと併せて調査することとした。

3.3 分析方法の検討

長谷川⁸⁾はディーンスターク蒸留法の分析法を検討し、クロロベンゼン類等の疎水性の環境汚染物質を広く捕集できる方法であると述べており、この方法は使用する溶媒が少量で濃縮操作がなく、操作が単純であるなどの利点があるのでこの方法を検討した。

蒸留した後のヘキサン層からGC-ECDで分析したところ妨害ピークが見られたが、ヘキサン層を濃硫酸で処理したところこれを解消することができた。

添加回収試験として水道水にTCB0.01ngとTCA0.02ngを添加して行った結果を表3に示した。回収率は良好な結果が得られた。

検量線はTCAは0.01~0.1ng、TCBは0.02~0.5ngの範囲で作成し、検出限界はTCAは0.01ppb、TCBは0.02ppbであった。

3.4 TCBとTCAの調査結果

相模川水系の河川水について、1993年の10月と12月に、本川6地点、支川8地点の14地点で調査を行った。結果を表4に示した。3種のTCBと6種のTCAは2回ともすべての地点ですべて検出されなかった。TCAの他の調

表3 添加回収試験 (n=4)

物質名	添加量(ng)	保持時間(分)	回収率(%)	変動係数(%)
1,3,5-TCB	0.01	12.4	98.3	8.57
1,2,4-TCB	0.01	13.3	90.4	3.50
1,2,3-TCB	0.01	14.1	88.9	4.06
2,4,6-TCA	0.02	16.9	92.9	5.34
2,3,6-TCA	0.02	18.3	90.0	4.63
2,4,5-TCA	0.02	21.1	97.3	3.66
2,3,5-TCA	0.02	21.3	97.2	4.63
3,4,5-TCA	0.02	21.7	86.5	4.56
2,3,4-TCA	0.02	23.9	96.5	3.92

査報告¹⁰⁾¹¹⁾ではトリクロロフェノールが下水道の処理工程中に生物的にメチル化されてTCAとなり、下水道の処理水に検出されている。初めにTOX濃度の高い地

表4 相模川水系におけるTCAとTCBの調査結果

地点No.	調査地点名	河川名	調査日時	TCA(ppb)	TCB(ppb)
St. 1	桂川橋	桂川	1993.10.12, 12.15	<0.01	<0.02
St. 5	高田橋	相模川	1993.10.12, 12.15	<0.01	<0.02
St. 7	座架依橋	相模川	1993.10.19, 12.15	<0.01	<0.02
St. 8	相模大橋	相模川	1993.10.19, 12.16	<0.01	<0.02
St. 9	戸沢橋	相模川	1993.10.19, 12.16	<0.01	<0.02
St. 16	湘南大橋	相模川	1993.10.14, 12.17	<0.01	<0.02
St. 17	第一鮎津橋	中津川	1993.10.12, 12.15	<0.01	<0.02
St. 18	白根橋	荻野川	1993.10.19, 12.16	<0.01	<0.02
St. 19	第二鮎津橋	小鮎川	1993.10.19, 12.16	<0.01	<0.02
St. 20	新宿橋	新玉川	1993.10.19, 12.16	<0.01	<0.02
St. 21	平泉橋	永池川	1993.10.14, 12.17	<0.01	<0.02
St. 22	河原橋	目久尻川	1993.10.14, 12.17	<0.01	<0.02
St. 23	古相模橋	千ノ川	1993.10.14, 12.17	<0.01	<0.02
St. 24	宮ノ下橋	小出川	1993.10.14, 12.17	<0.01	<0.02

点から検索されたTCAは調査した地点が下水道放流口下流であることから、下水道由来と考えられる。今回の調査地点はここから遠く下水道の影響を受けない地点であったので検出されなかったものと考えられる。従って、相模川水系におけるTCBとTCAは極く一部に微量存在するのみであることが分かった。

まとめ

- 1) 相模川水系において、TOX濃度測定により有機塩素化合物の濃度の高い地点を調査した。
- 2) TOX濃度の高い下流域の地点の河川水より物質を検索をして、TCA等を検出した。
- 3) TCAとTCBはディーン・スターク蒸留法を用いて精度良く分析できることがわかった。
- 4) 相模川水系において1993年にTCAとTCBは検出されなかった。

参考文献

- 1) 飯田勝彦、安部明美、杉山英俊、伏脇裕一、鷺山享志、山崎宣明：神奈川県環境科学センター研究報告、14、16、(1991)
- 2) 鷺山享志、飯田勝彦、小倉光夫、浜村哲夫、杉山英俊、安部明美、伏脇裕一：神奈川県環境科学センター研究報告、15、46、(1992)
- 3) 安部明美、飯田勝彦、小倉光夫、浜村哲夫、杉山英俊、伏脇裕一、三島聡子：神奈川県環境科学センター研究報告、16、28、(1993)
- 4) 高橋保雄、中川順一、吉田奈津子、笹野英雄、森田昌敏：環境化学、3、(2)、500、(1993)
- 5) 尹順子、寺口智美、朱曉明、岩島清：環境化学、4、(2)、325、(1994)
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室編：平成5年度版化学物質と環境、(1993)
- 7) 田中英次、鶴川昌弘、前田吉門：大阪府立公衛研所報 公衆衛生編、22、91、(1984)
- 8) 長谷川ゆかり、中村優美子、外海泰秀、伊藤誉志男：衛生化学、34、(6)、508、(1988)
- 9) 剣持堅志、鷹野洋、肥塚加奈江、荻野泰夫、森忠繁：環境化学、3、(2)、279、(1993)
- 10) Hiroaki Shiraishi, Akira Otuki and Keiichirou Fuwa : Biomedical Mass Spectrometry, 12、(2)、86、(1985)
- 11) J.Paasivirta, J.Tarhanen and B.Juvonen : Chemosphere, 16、1787、(1987)
- 12) A.L.Burlingame : Ecotoxicology and Environmental Safety, 1、111、(1977)