

有機塩素系溶剤の底質中での分解

(未規制物質に関する研究 第5報)

津久井 公 昭 西井戸 敏 夫

1 はじめに

前報¹⁾で、都内環境水域の有機塩素系溶剤(クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレン。以下溶剤という。)の測定結果を報告した。この測定結果を検討すると、水質について測定された溶剤相互の濃度比は、クロロホルム濃度が相対的に非常に高いことを除いては、各溶剤の生産量比および使用形態の違いで説明できた。クロロホルムの相対濃度が高いことに関しては、排水の塩素処理による生成²⁾あるいは大気由来³⁾などの原因が考えらる。

これに対して、底質における溶剤相互の濃度比に関して、1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素はトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンに比較して、格段に低い。底質中の溶剤は、水質から移行してきたものと考えた場合、この現象は、溶剤の底質中での分解および溶剤の底質への濃縮で説明できるのではないかと考え、以下の、溶剤の底質に関する添加分解及び濃縮実験を行った。

2 実験方法

(1) 底質および前処理

隅田川両国橋および多摩川大師橋付近で採取した2種類の底質(以下それぞれ底質Sおよび底質Tと記す。)を使用した。ともに黒色腐泥状の都市河川感潮域の底質であり、後者は少量の砂を含んでいた。試料を均一にするため、16メッシュのふるいを通した後、よくかき混ぜ、さらに後者については、乳鉢ですりつぶして使用した。含水率は底質Sが64.7%、底質Tが48.2%であった。また、底質の溶剤の含有量は、添加量に対して、すべて1%以下であり、実験にあたってはこれを無視した。

(2) 底質への添加分解実験1(低濃度)

前報における測定値および分析上の容易さを考慮して、添加量は各溶剤につき、底質1kgあたり1 μ lとし、また各溶剤を同時に添加することとした。

共栓三角フラスコ200mlに底質200gをとり、前記5種類の溶剤の等量混合液を、マイクロシリンジを用いて1 μ l添加し、密栓して、時々上下に振りまぜながら、スターラーで1~1.5時間かく拌した。次いで、ポリエチレン製洗びんを利用して、ガラス製アンプル0.5mlに肩まで底質を入れ、口を溶封した。封入した底質量は1.2~1.5gである。このアンプルをしゃ光して、20℃恒温槽および4℃冷蔵庫に入れ、底質Sについては177日まで、底質Tについては142日まで、各溶剤の経時変化をみた。

(3) 底質への添加分解実験2(高濃度)

低濃度での実験を補足する目的で、各溶剤ごとに、底質1kgあたり100 μ lを添加して、分解過程をみた。

共栓三角フラスコ50mlに底質50gをとり、溶剤を5 μ l添加し、低濃度実験と同様の操作で、各溶剤ごとの試料を作成した。四塩化炭素については、20℃および4℃で15日間、その他の溶剤については、20℃で64日間実験を行った。

(4) 溶剤の底質への濃縮

底質への溶剤の濃縮傾向を検討する目的で次の実験を行った。

共栓三角フラスコ200mlに底質50gをとり、水150mlを加え、よく振り混ぜた後、5種等量混合溶剤1 μ lを添加して、1時間振とうした。次いで、3000rpmで30分遠心分離し、水および底質それぞれについて、各溶剤の濃度を定量した。別に底質の含水率を測定して、各溶剤の濃度に関して、底質から水の寄与分を

差し引いた上で、溶剤ごとに底質濃度と水質濃度の比を算出し、底質への濃縮比とした。

(5) 分析方法

抽出操作の一部に変更を加えた他は、前報に述べた方法で分析した。前報においては、単純な水蒸気蒸留操作では、溶剤の抽出率が悪いことを述べたが、これは底質量が2g以下の場合にはあてはまらない。2g以下のときは次に述べる方法で溶剤が良好に抽出されることから、本報告では、この方法で行った。

ア 底質試料の抽出方法

還流水蒸気蒸留装置の下部フラスコに水 100ml とペンタン 10ml をとり、試料アンプルを中央部で割り、アンプルごと落し入れる。装置を組み、還流が始まるまで加熱抽出する。冷却後、還流フラスコ中のペンタン層をメスフラスコ 10ml にとり、ペンタンを加えて一定容量として、定量に供する。

イ 定量

定量は、ガスクロマトグラフィ- (ECD) で行った。カラムは 10% および 20% DC-200, 3mmid × 3m を使用したが、一部、クロロホルムおよびトリクロロエチレンの確認に関して、DOP および TCP カラムも併用した。

3 実験結果

(1) 試料作成時の溶剤の揮散および分解

実験の最後まで、試料は表面だけがうすい灰色を呈した以外は、外観上の変化は認められなかった。したがって分解は、ほぼ還元ふん囲気中で行なわれたものと考えられる。

アンプル封入直後の溶剤の分析値を表 1, 2 に示したが、四塩化炭素を除いても、回収率が低濃度試料について 45~70%, 高濃度試料について 62~78% であって、かなり低い。この原因は、添加試料作成中に溶剤が揮散したためと考えられる。四塩化炭素については、低濃度試料については全く回収されず、高濃度試料の場合も、他の溶剤と比較しても、かなり回収率が低い。この原因として、抽出時の分解が疑われたので、試料を水とよく振り混ぜて、水に溶剤を溶出させた後、水から溶剤をペンタンで抽出して分析したところ、四塩化炭素濃度は 0 であるのに、クロロホルムと 1,1,1-トリクロロエタンは、2(5) で述べた常法での分析値と同値が得られ

表 1 添加濃度 (低濃度) 単位 $\mu\text{g/g}$

試料		溶 剤				
	μg	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
底質 S	3	0.971	0.626	0	0.894	1.11
	14	0.956	0.612	0	0.885	1.10
	30	1.038	0.655	0	0.919	1.15
	46	1.003	0.674	0	0.933	1.16
	62	0.972	0.674	0	0.897	1.16
平均値 (CV%)		0.988 (3.3)	0.648 (4.4)	0 (-)	0.906 (2.2)	1.14 (2.7)
回収率 (%)		66.0	48.9	0	62.2	70.2
試料		溶 剤				
	μg	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
底質 T	3	0.963	0.567	0	0.769	1.05
	15	0.985	0.612	0	0.814	1.12
	36	1.011	0.624	0	0.796	1.10
	48	0.984	0.595	0	0.803	1.04
	58	0.927	0.570	0	0.786	1.09
平均値 (CV%)		0.974 (3.2)	0.593 (4.2)	0 (-)	0.793 (2.0)	1.08 (3.1)
回収率 (%)		65.0	44.8	0	54.5	66.5

表 2 添加濃度 (高濃度)

	溶 剤				
	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	96.6	82.6	(26.2)	95.4	126
回収率 (%)	64.5	62.4	(16.4)	65.5	77.6

た。以上から四塩化炭素は、添加試料作成中に、底質によって分解されたと考えられる。なお、四塩化炭素の高濃度試料については、上記の方法で 58.6 $\mu\text{g/g}$, 常法で 26.2 $\mu\text{g/g}$ の分析値が得られたので、常法での抽出時にも分解が起るようである。本報の分析はすべて常法で行っているため、四塩化炭素に関しては、若干正確さが欠けるが、経時変化における相互比較は可能と考えた。上述のように、試料作成時において、溶剤の揮散、分解が認められたので溶剤の添加量としては、表 1, 2 の分析値を用いて、以下の検討を行った。

試料の溶剤濃度の均一性に関しては、CV% で 2~4% (表 1) であった。

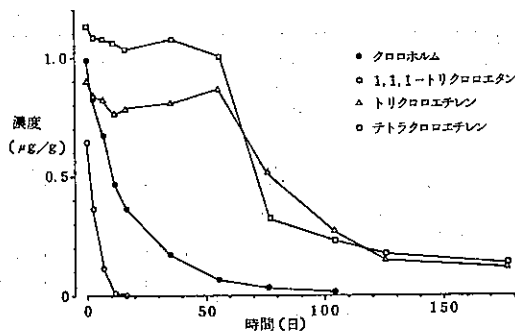


図1 20℃における有機塩素系溶剤の分解(底質S)

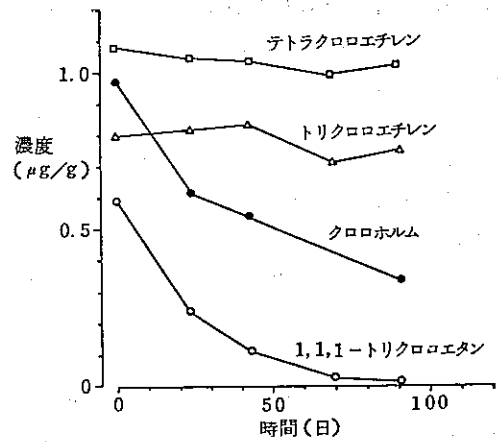


図4 4℃における有機塩素系溶剤の分解(底質T)

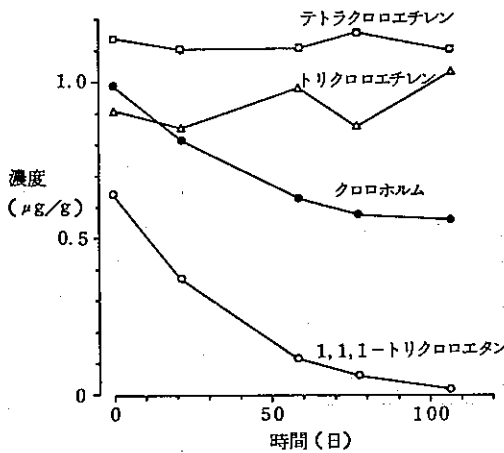


図2 4℃における有機塩素系溶剤の分解(底質S)

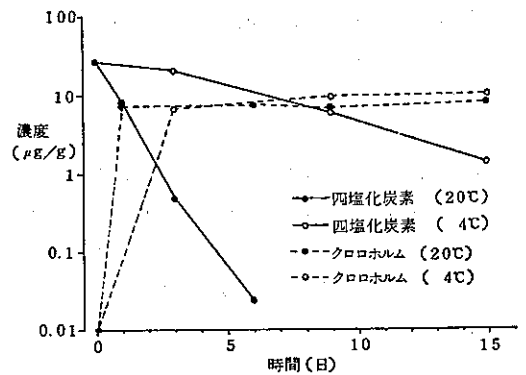


図5 四塩化炭素の分解

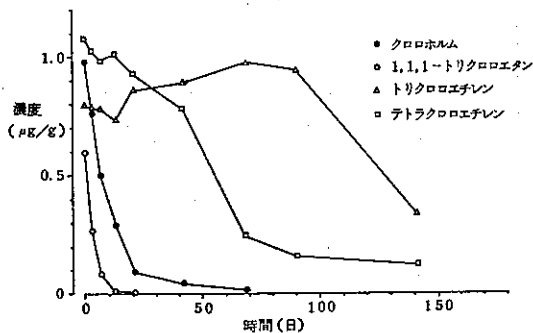


図3 20℃における有機塩素系溶剤の分解(底質T)

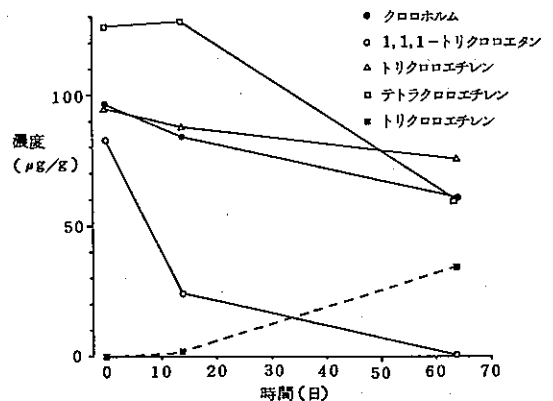


図6 有機塩素系溶剤の分解(高濃度, 20℃)

(2) 添加分解実験

低濃度での添加分解実験の結果を図1~4に、高濃度での実験の結果を図5~6に示す。これから判断すると、溶剤の分解速度は、底質の種類、添加濃度、実験温度によって、それぞれ異なる。また、分解曲線も溶剤の種類

によって違いがみられる。添加量の1/2に減少する日数で比較すると(表3参照)、低濃度、20℃における溶剤の分解速度は、次のように示される。

表3 有機塩素系溶剤の半減速度
単位 日

試料	溶 剤					
	種 類	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
20℃	低濃度S	11	3 (0)	(0)	(>69)	69
	低濃度T	7	3 (0)	(0)	(>54)	54
4℃	低濃度S	>107 (58%)	29	-	-	>107 (96%)
	低濃度T	57	20	-	-	>91 (95%)
20℃	高濃度	>64 (63%)	10	0.6	>64 (79%)	61
4℃		-	-	5	-	-

％は実験終了時の残存率

四塩化炭素(0) >> 1,1,1-トリクロロエタン(3) > クロロホルム(7, 11) > テトラクロロエチレン(54, 69) > トリクロロエチレン

ただし、後述するように、トリクロロエチレンの分解速度は、テトラクロロエチレンからの生成のために、不明の点がある。しかしながら、トリクロロエチレンは、図3でみると、91日以降から1/2に減少する時間は約40日であるが、同図の42日までおよび図1の51日までをみると、ラトラクロロエチレンからの生成を考慮しても、それ程の減少は示していない。一方、図1でみると、トリクロロエチレンは、テトラクロロエチレンと同様に、ある日数を経過した後、急な減少を示す。これらの結果と高濃度試料の結果とをあわせて考えると、トリクロロエチレンの分解速度は、テトラクロロエチレンのそれよりも、若干小さいものと推定される。

高濃度試料における分解速度を、低濃度試料の場合と比較すると、テトラクロロエチレンではほとんど同程度であるが、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素についてはかなり小さい。高濃度で分解速度が小さくなる理由は、存在する溶剂量に対して底質量が相対的に少量となることに原因があるかもしれない。

温度は、分解速度に大きな影響を与える。4℃での分解速度は20℃の場合の約1/10になる。テトラクロロエチレンの場合4℃では、100日経過しても5%程度しか分解しない。

分解生成物として、ガスクロマトグラム上に、四塩化炭素に関してクロロホルムに相当するピークが、また、

テトラクロロエチレンに関してトリクロロエチレンに相当するピークが認められた。DC-200, DOPおよびTCPの3種類のカラムで同じ結果が得られたので、それぞれクロロホルムおよびトリクロロエチレンと同定した。高濃度試料について、四塩化炭素の添加量を他の溶剤から推定して80~90 μg/gとすると、これからクロロホルムが7~9 μg/g生成する(図5参照)。また、図6からみると、テトラクロロエチレンの分解1に対して、トリクロロエチレン0.5が生成する。その他の分解生成物として、ガスクロマトグラム上に、四塩化炭素の場合のRtの極く短いピークの外、若干の小ピークが認められる。

(3) 濃縮実験

濃縮実験の結果を表4に示す。トリクロロエチレンおよびラトラクロロエチレンについては、それぞれ濃縮比

表4 有機塩素系溶剤の底質への濃縮

	溶 剤			
	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエチレン	ラトラクロロエチレン
底質S	0.279	1.70	3.88	19.6
底質T	1.00	1.65	3.30	15.2

が3.3, 3.9および15, 20であり、底質に対する濃縮傾向が認められる。前報の測定結果をもとに、2(4)で述べた方法で計算してみると、トリクロロエチレンについては範囲が0.65~59.0で、平均が2.10であり、テトラクロロエチレンについては範囲が0.37~67.5で、平均が23.1である(ともに、100以上の値を示す2~3の地点は除外して計算した)。トリクロロエチレンの環境での濃縮比は、実験結果より高値であるが、これは、前述したように分解速度が小さいためと考えられる。

4 結 論

以上の実験結果にもとづき、前報の測定結果のうち、底質について検討すると次のようになる。

1,1,1-トリクロロエチレンについては、水質ではほとんどの地点で検出されているのに対して、底質ではほとんどの地点でNDである。この原因は、それぞれの検出限界の差(水質0.1 μg/l, 底質1 μg/kg)もあるが、

底質への濃縮傾向が小さいことおよび底質中での分解速度が大きいことにあると考えられる。

四塩化炭素は、底質中での分解速度が極めて大きいことおよび環境水質中での濃度が低いことから、底質からはほとんど検出されないと考えられる。事実、前報で述べたように、底質ではほとんどNDまたは低濃度である。ただし、隅田川および江東河川で比較的高濃度で検出されており、この原因としては、汚染源の存在が推定される。

トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンについては、底質への濃縮性が大きく、分解速度が小さいた

め残留性が高く、生産量が多いこともあって、環境での測定結果では、他の溶剤と比較して高濃度で、また、ほとんどの地点で検出されている。

参 考 文 献

- 1) 津久井, 西井戸, 公害研究報告書(水質編), 東京都, 63(1977)
- 2) 梶野, 水道協会雑誌, 514, 17(1977).
- 3) 太田, 牧野, 溝口, 東京衛研年報, 25, 347(1974).