

# 水質汚濁における化学物質に関する研究（その1）

## 一都内河川内湾の水質，底質のモルホリンおよび N-エチルモルホリンについて

西井戸 敏 夫      津久井 公 昭

### 1 はじめに

化学物質はその種類が多く，わが国で現在生産されているものは約23,000，年間に1,000トン以上使用されているものだけでも約1,000の物質があるといわれる。これらのうちには製造や使用の過程で，あるいは廃棄物として環境中に放出されるものも少なくないと考えられ，近年その挙動についての関心が高まっている。このような事情から昭和49年を初年度とする化学物質の環境調査が環境庁によって始められ，漸次その実態が明らかにされつつあるが，いまだ十分な知見が得られていないものも多い。

環境中の化学物質に関する実態把握のおくれの原因には種類が多いことほかに分析方法が確立されていない点をあげることができる。このため上述の環境庁による調査においてもその内容は分析方法の開発に係るものに多くの時間があてられている。

本研究は使用量，使用形態および環境庁の調査結果等から判断して水質環境に影響を与える可能性が考えられる化学物質の都内河川・内湾における実態の把握を目的とし，本報はそれらの物質のうちからモルホリンおよびN-エチルモルホリンを研究対象としたものである。

モルホリン  $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$  は一塩基性の飽和異節環状第二級アミンで，アミン臭を有する無色吸湿性の液体であって水にきわめてよく溶ける。アセトン，ベンゼン，エチルエーテル，メチルアルコール，エチルアルコール，エチレングリコール，ひまし油，あまに油，テルペン油等多くの有機溶媒とも自由に混和し，また樹脂類，ワックス，染料，カゼイン等を溶解する。モルホリンそのものが溶剤として使用されるほか，反応

性に富む性質を利用した多くの用途があり，たとえば金属腐蝕防止剤，界面活性剤，触媒，染料，医薬品，農薬，加硫促進剤，繊維処理剤，化粧品，可塑剤，粘度向上剤，ガス吸収剤などに用いられている。

N-エチルモルホリン  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$  はモルホリンをエチル化して得られるもので，モルホリン同様水とは任意に混ざり合い，ワックス，染料，カゼイン等をよく溶かす。ポリウレタン発泡用触媒として大きな用途をもつほか，第四級アンモニウム塩として殺菌剤や繊維仕上げ剤などに用いられる。

モルホリン，N-エチルモルホリンの水棲生物に及ぼす影響に関するデータは見当たらないが，動物に対する急性毒性 ( $\text{LD}_{50}$ ) はネズミでモルホリン  $1.05\text{g}/\text{kg}$ ，N-エチルモルホリン  $1.78\text{g}/\text{kg}$  (いずれも経口)，ウサギでモルホリン  $0.50\text{ml}/\text{kg}$  (経皮) の記載がある。<sup>注)</sup> モルホリンは皮膚をおかすほか眼，鼻の粘膜を刺激し，大量に呼吸すると危険であるなどの有害性が知られている。<sup>1)</sup> N-エチルモルホリンについては明らかでないが，モルホリンと同様であろうと思われる。

わが国におけるモルホリンの生産量は1,600トン (昭和50年，推定) といわれるが，<sup>1)</sup> N-エチルモルホリンについては資料が見られない。環境中のモルホリン，N-エチルモルホリンに関しては前出の環境庁調査のなかに仲らの報告があり，<sup>2)</sup> 水質 (三重県三滝川) および底質 (三重県四日市港) でいずれも検出されなかったと述べている。仲らによる分析法は水質の場合，試料1ℓに水酸化ナトリウムを加えてpH10前後とし蒸留して留出液900mlを留出し，次いで水蒸気蒸留にきりかえて留出液の合計が1ℓとなるまで蒸留したあと Amberlite XADに吸着させ，0.1N塩酸で溶離し，

注) 日本乳化剤株式会社パンフレット，“アミン”

ロータリーエポレーターで濃縮後水酸化ナトリウム溶液で弱アルカリ性としてGC-FID法およびGC-MS-MF法で定量するものである。底質の場合は試料100gをとり、精製水400mlを加え、水酸化ナトリウム溶液を加えたのち蒸留して300mlを留出させ、次いで水蒸気蒸留にきりかえて留出液の合計が1ℓになるまで蒸留したあと水質の場合と同様に操作している。この方法によればモルホリンは水質で5 ng/ml, 底質で50 ng/g, N-エチルモルホリンは水質で2.5 ng/ml, 底質で25 ng/g以上の試料の分析が可能であるという。

本報はモルホリンおよびN-エチルモルホリンの分離、濃縮方法を含めたガスクロマトグラフ法による分析方法を検討し、次いで都内河川・内湾の水質、底質の分析を行ったものであり、以下にその結果を報告する。

## 2 分析方法の検討とその結果

### (1) ガスクロマトグラフ法の条件

#### ア PEG 100による方法

ガスクロマトグラフ: Hewlett Packard 5700 GC.

試料導入部温度: 200°C

分離管: ガラス, 内径2mm, 長さ3.3m (10ft).

充てん剤: PEG 100, 25%, Shimalite BT (301), 80~100 mesh.

検出器: N-P FID, 水素3ml/min, 空気50ml/min.

キャリアーガス: 窒素12ml/min

分離管温度: 105°C

検出器温度: 250°C

#### イ Chromosorb 103による方法

ガスクロマトグラフ: Hewlett Packard 5700 GC.

試料導入部温度: 200°C.

分離管: ガラス, 内径2mm, 長さ2m (6ft).

充てん剤: Chromosorb 103, 80~100 mesh.

検出器: N-P FID, 水素3ml/min, 空気50ml/min.

キャリアーガス: 窒素10ml/min.

分離管温度: 195°C.

検出器温度: 250°C.

上記アおよびイの条件による2μg/mlモルホリン,

N-エチルモルホリン水溶液のガスクロマトグラムの一例を図1に、PEG 100を用いたときの検量線を図2に示した。

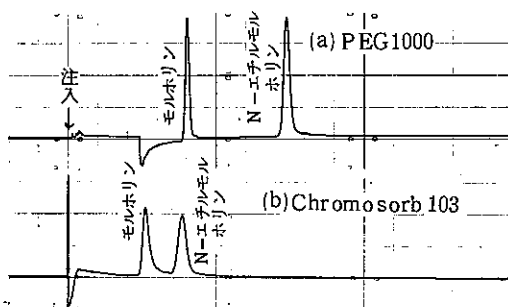


図1 標準溶液のガスクロマトグラムの一例

(注) 記録紙速度2.5mm/min, sens 1×32

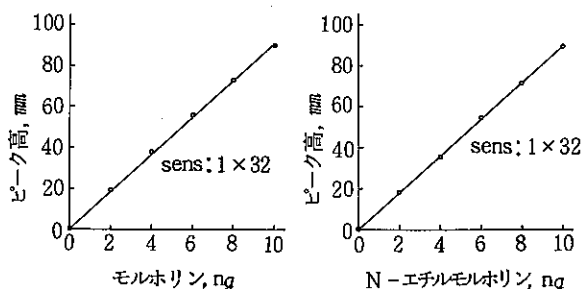


図2 PEG 100による検量線

### (2) 分離、濃縮方法の検討

#### ア 加熱による水溶液の濃縮

モルホリン100μgおよびN-エチルモルホリン100μgを含む水100mlをビーカー300mlにとり、塩酸を加えて0~0.3N塩酸溶液としたのち、液量が6~7mlになるまで加熱、濃縮した。次いで水酸化ナトリウム溶液を加えて中性~弱アルカリ性としたのちメスフラスコ10mlに移し入れ、水で全容を正しく10mlとし、2(1)アの方法でモルホリンおよびN-エチルモルホリンを定量した。

はじめのモルホリン，N-エチルモルホリン量に対する濃縮後のそれぞれの量の比を回収率(%)で表わして図3に示した。

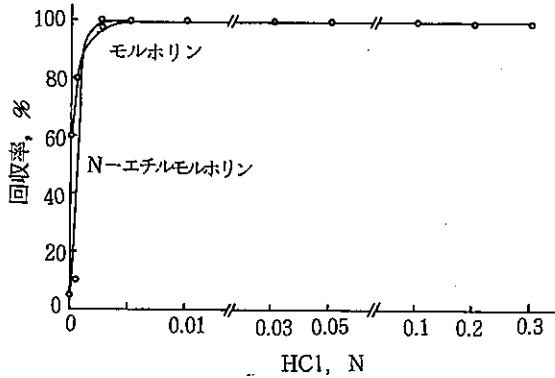


図3 加熱濃縮操作における塩酸濃度と回収率

イ 有機溶媒による抽出

モルホリン，N-エチルモルホリンをそれぞれ100 μg含む0，10，20，30，40%水酸化ナトリウム溶液10mlを分液漏斗にとり，不混和性有機溶媒20mlを加えて振とう後，静置して有機溶媒層を取り出し，2(1)アの方法でモルホリン，N-エチルモルホリンを定量した。本報で検討した不混和性有機溶媒はヘキサン，ベンゼン，クロロホルムの3種類であったが，モルホリンは水酸化ナトリウム濃度が20%以上であればいずれの有機溶媒でも90%以上抽出されるのに対し，N-エチルモルホリンの抽出率はヘキサン，ベンゼンでは低く，クロロホルムの場合が比較的高かった(図4)。

図5は20%水酸化ナトリウム溶液10mlからクロロホルムの量を変えて上と同様にモルホリン，N-エチルモルホリンを抽出した結果である。

ウ KD濃縮器を用いる有機溶媒溶液の濃縮

モルホリンおよびN-エチルモルホリンをそれぞれ100 μg含むクロロホルム100 mlをケデルナ・ダニッシュ濃縮器(KD濃縮器)を用いて5 mlまで濃縮し，2(1)アの方法で定量した。この濃縮操作における回収率はモルホリンが平均92%，N-エチルモルホリンが平均52%であった。ヘキサン，ベンゼンについても同様に検討したが，回収率はクロロホルムの場合と同程度あるいはそれ以下であった。

エ 水蒸気蒸留による分離

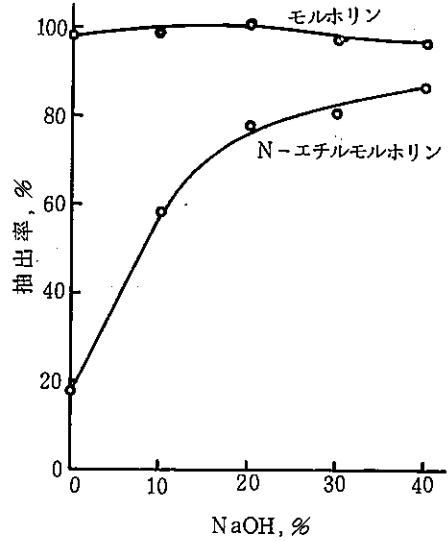


図4 クロロホルムによる抽出時の水酸化ナトリウム濃度と抽出率の関係

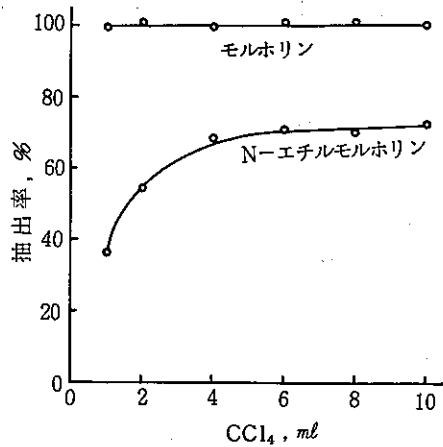


図5 クロロホルム量と抽出率の関係

(注) 水層：20% NaOH溶液 10 ml

水蒸気蒸留装置（ガラス製）のフラスコにモルホリンおよびN-エチルモルホリンを100 μg 含む10, 20, 30 %の水酸化ナトリウム溶液100mlを入れ、蒸留速度3 ml/minで水蒸気蒸留した。留出液を50 mlごとに採取し、2(1)の方法でモルホリン、N-エチルモルホリンを定量した。

モルホリンは水酸化ナトリウム濃度が10, 20, 30 %のいずれの場合も留出液のはじめの50 ml中にほぼ100 %分離、回収される。これに対しN-エチルモルホリンは水酸化ナトリウム濃度が10 %の場合添加量の100 %を回収するには留出液500 mlが必要であり、20 %では同300 ml, 30 %では同200 mlがそれぞれ必要であった。図6に20 %水酸化ナトリウム溶液の場合の結果を示す。

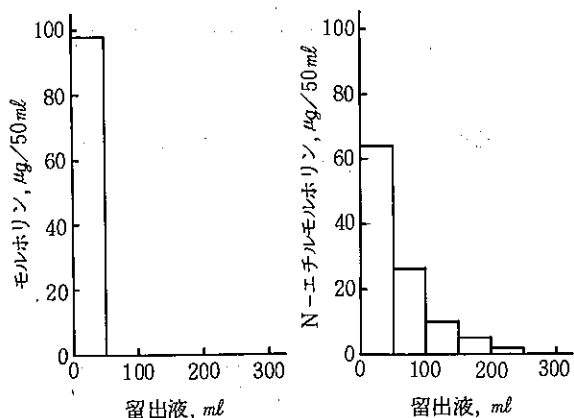


図6 20 % NaOH 溶液からの水蒸気蒸留

### 3 考 察

有機化合物の分析にはガスクロマトグラフ法が最も適するが、モルホリン、N-エチルモルホリンの場合も例外ではない。とくにN-P FIDは含窒素化合物に対する選択性がすぐれているため共存物質の影響を受けにくく、また感度もFIDやFTDにくらべ10~100倍程度高い。このためN-P FIDガスクロマトグラフ法は水質や底質のような環境試料の含窒素化合物の分析にはきわめて有利な方法といえる。本報はモルホリンとN-エチルモルホリンを同時に分析することを前提として各種の充てん剤を検討したが、そ

の結果はPEG 1000 と前出の仲らが用いている Chromosorb 103 が最も良好であった。ただしこれらの充てん剤には一長一短があり、PEG 1000 は図1に見られるようにChromosorb 103にくらべモルホリン、N-エチルモルホリンのピークが尖鋭であって相互の分離もよいが、水溶液を注入した場合水のテーリングが大きい。これに対しChromosorb 103 は水のテーリングが小さい。

これらの充てん剤を用いてモルホリン、N-エチルモルホリンを分析するときのガスクロマトグラフの条件は2(1)アおよびイで述べたものが最適であった。ただしPEG 1000を用い、かつng量の成分を検出するためガスクロマトグラフの感度を上げた場合で試験溶液が水溶液であるときは上に述べたように影響が認められるため、注入量は5 μl以下としたほうがよい。

一般に環境試料中の微量成分の分析では目的成分をできるだけ濃縮すると同時に、目的成分を他の共存成分から分離して取り出すことが望ましく、ガスクロマトグラフ法の場合とくにこれが要求される。

モルホリンおよびN-エチルモルホリンの沸点はそれぞれ128.3℃, 138.3℃であるが、これらの水溶液を加熱するとモルホリン、とくにN-エチルモルホリンは容易に蒸発する。これに対し溶液を塩酸性にするとモルホリン、N-エチルモルホリンは塩を生成して沸点が上昇し、蒸発が抑制される。図3に見られるとおり塩酸濃度を0.005N以上とすると、加熱によってこれらを回収率100%で濃縮することができる。ただし、このとき乾固まで加熱すると大部分が蒸発する。このことは水浴上で加熱したときも同様であった。したがって塩酸性で試料を濃縮する場合は乾固寸前で加熱を止める必要がある。

溶媒抽出法は成分の分離手段としてしばしば用いられる方法である。このとき抽出目的成分の分配比が大きければ目的成分の濃縮手段としても効果的な方法である。モルホリン、N-エチルモルホリンは酸性および中性では水に易溶であるが、強アルカリ性では水に溶けにくい性質をもつ。2(2)イの検討はこの性質を利用して抽出、分離することを試みたものである。水層の水酸化ナトリウム濃度が20%以上であればモルホリン、N-エチルモルホリンを有機溶媒で抽出することが可能である。とくに図5に見られるようにクロロホルムは水層の1/2量を用いたときでモルホリンをほぼ

100%, N-エチルモルホリンをほぼ70%抽出できることが分る。したがってこの条件で抽出を3回繰り返せば理論上いずれも95%以上を抽出することが可能である。ただし図5から判断するとN-エチルモルホリンの分配比はあまり大きくなく、溶媒抽出法による効果的な濃縮は期待できないように思われる。

溶媒抽出法による濃縮が不十分な場合は抽出後の有機溶媒層を濃縮する手段が考えられるが、KD濃縮器を用いて検討したときのN-エチルモルホリンの回収率がきわめて低い。

前述したようにPEG 1000を用いるガスクロマトグラフ法は水のテーリングが認められるため、本来はモルホリン等を有機溶媒中に分離、濃縮して試験溶液とするほうが操作上好ましい。しかしながら上述のように濃縮方法に問題があることから、有機溶媒抽出・KD濃縮器による濃縮という方法はこの場合適切でないように思える。

試料を20%以上の水酸化ナトリウム溶液として水蒸気蒸留すると比較的容易にモルホリン、N-エチルモルホリンをほぼ100%の回収率で蒸留することができる。後述するように水質、底質について水蒸気蒸留して得た留出液を塩酸性で濃縮したものは、若干の例外を除いて図7(a)に見られるようにPEG 1000によるガスクロマトグラム上にモルホリン等の測定を妨害するピークは認められなかった。

以上の検討結果から、水質および底質中のモルホリン、N-エチルモルホリンの分析方法を次のように定めた。

#### 4 モルホリン、N-エチルモルホリンの分析方法

##### (1) 水質

###### ア 準備操作

試料500mlをビーカー1ℓにとり、塩酸1mlを加えたのち加熱して約80mlまで濃縮する。これを水蒸気蒸留装置のフラスコ500mlに移し入れ、水で全容を約100mlとし、次いで水酸化ナトリウム20gを加え直ちにフラスコを装置に連結して水蒸気をフラスコ内に導入し、水酸化ナトリウムが完全に溶解したらフラス

注) コを加熱する。3N塩酸1mlを入れたビーカー500mlを受器とし、毎分3mlの速度で留出液300mlまで水蒸気蒸留する。得られた留出液を加熱して約30mlまで濃縮したのちビーカー50mlに移し入れ、再び加熱して約5mlまで濃縮する。メスフラスコ10mlに移し入れ、3N水酸化ナトリウム溶液1mlを加えたのち水で全容を正しく10mlとし、これを試験溶液とする。

###### イ 試験操作

試験溶液5μℓを2(1)アのPEG 1000による方法で述べた条件のガスクロマトグラムに注入する。得られたガスクロマトグラム上にモルホリンおよびN-エチルモルホリンの保持時間に一致するピークを認めたときは2(1)イのChromosorb 103による方法で確認する。

あらかじめ同一条件で作成した検量線からモルホリン、N-エチルモルホリンを定量する。

##### (2) 底質

###### ア 準備操作

試料(湿泥)20gをビーカー200mlにとり、水80mlおよび塩酸3mlを加え15分間ゆるやかに加熱したのち漏紙5種Aで漏過する。漏紙上の残渣を水で洗い、漏液と洗液を水蒸気蒸留装置のフラスコに入れ、以後水質の場合と同様に操作する。

###### イ 試験操作

水質の場合と同様に操作する。

##### 5 標準添加回収試験

水質500ml、底質20gに4~6μgのモルホリンおよびN-エチルモルホリン標準水溶液を添加し、4の分析方法にしたがって操作したところ、回収率の平均は水質でモルホリン90%、N-エチルモルホリン89%、底質で同じく86%、86%であった。回収試験のガスクロマトグラムの一例を図7に示す。なお底質に標準添加する場合は、添加後ガラス棒を用いて十分にかき混ぜた。

##### 6 都内河川・内湾の水質および底質の分析結果

水質は採取後試料1ℓにつき塩酸1mlを加えて、底質はそのまま冷暗所に保存した。分析に際して底質は

注) フラスコを加熱する前に水蒸気を導入する。この手順を逆にすると水酸化ナトリウムの急激な溶解にともなう発熱によって突沸が起こることがある。なおこのとき水蒸気導入管の先端をフラスコ底面の上5mm程度まで延長しておくくと水蒸気によって粒状の水酸化ナトリウムがかくはんされ、おだやかに溶解する。

漏紙ではすでに余剰の水分を除いたもの（湿泥）を用いた。これらの分析結果を表1に示す。なお、一部の水質、底質については図8(a)に見られるようにPEG 1000 によガスクロマトグラムのN-エチルモルホリンの保持時間（30.0min）に一致あるいは近接するピークが見られたが、これらのすべてについてChromosorb 103 による確認を行ったところ、いずれもN-エチルモルホリンの保持時間（15.6 min）に一致しなかったため（図8(b)）、不検出として表示した。

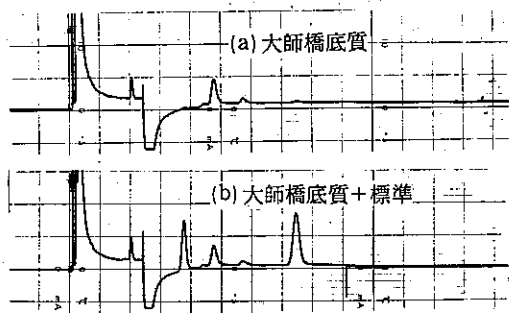


図7 標準添加回収試験のガスクロマトグラムの一例

(注) 標準添加量  $4 \mu\text{g}$ ，注入量  $5 \mu\text{l}$ ，記録紙速度  $2.5 \text{ mm/min}$ ，sens  $1 \times 32$

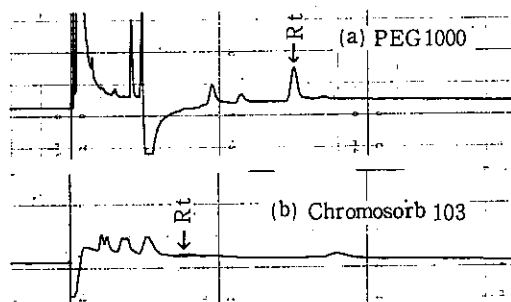


図8 N-エチルモルホリンの確認例（新荒川大橋底質）

(注) Rt: N-エチルモルホリンの保持時間，記録紙速度  $2.5 \text{ mm/min}$ ，sens  $1 \times 32$

表1 分析結果

試料採取地点	モルホリン		N-エチルモルホリン	
	水質	底質	水質	底質
江戸川	ND	ND	ND	ND
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
新中川	"	"	"	"
中川	"	"	"	"
"	"	"	"	"
綾瀬川	"	"	"	"
荒川	"	"	"	"
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
隅田川	"	"	"	"
"	"	"	"	"
新河岸川	"	"	"	"
白子川	"	"	"	"
石神井川	"	"	"	"
神田川	"	"	"	"
古川	"	"	"	"
目黒川	"	"	"	"
内川	"	"	"	"
呑川	"	"	"	"
立会川	"	"	"	"
多摩川	"	"	"	"
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
"	"	"	"	"
野川	"	"	"	"
大栗川	"	"	"	"
程久保川	"	"	"	"
浅川	"	"	"	"
南浅川	"	"	"	"
残堀川	"	"	"	"
谷地川	"	"	"	"
秋川	"	"	"	"
平井川	"	"	"	"
境川	"	"	"	"
鶴見川	"	"	"	"
内湾	St. 5	"	"	"
"	St. 6	"	"	"
"	St. 8	"	"	"
"	St. 11	"	"	"
"	St. 22	"	"	"
"	St. 23	"	"	"
"	St. 25	"	"	"
"	St. 35	"	"	"

## 7 ま と め

環境中の化学物質の実態把握を目的とする調査の一つとしてモルホリン、N-エチルモルホリンのガスクロマトグラフ法による分析方法を検討し、次いで都内河川・内湾の水質および底質を分析した。

水質の場合は試料を塩酸酸性で加熱濃縮し、底質は塩酸溶液とともに加熱したのち、強アルカリ性で水蒸気蒸留し、留出液を塩酸酸性で濃縮し、中和後PEG 1000を用いるN-P FIDガスクロマトグラフ法でモルホリン等を分析した。一部の試料についてはガスクロマトグラムでN-エチルモルホリンの保持時間に一致または近接するピークを認めたが、このような場合はChromosorb 103による確認を行った。本報の方法は仲らによる方法と類似する点も多いが、Amberlite

XADによるカラムクロマトグラフ法の操作を省略した点でとくに異なる。したがって分析はその分簡易で、迅速といえる。

都内河川・内湾の水質45地点、底質45地点で採取したいずれの試料にもモルホリン、N-エチルモルホリンは検出できなかった。なお本報で述べた分析方法は水質でモルホリン、N-エチルモルホリンとも2 ng/ml以上、底質(湿泥)でともに50ng/g以上の試料について検出が可能である。

## 参 考 文 献

- 1) 化学工業日報社：“6877の化学商品”，1977,p.378.
- 2) 仲邦熙，早川修二：化学物質環境調査分析方法報告書，p.194，日本環境協会（昭和54年3月）。