

水質汚濁における化学物質に関する研究(その3)

—都内河川・内湾の水質, 底質, 魚類中のアニリン, N-メチルアニリン, N-エチルアニリン, o-トルイジン, m-トルイジン, p-トルイジンについて—

津久井 公 昭 西井戸 敏 夫

1 はじめに

環境中の化学物質の挙動に関する関心が近年高まりつつあり, すでに昭和49年度から化学物質の環境調査が環境庁によって始められている。

本研究は, 前報^{1), 2)}で述べたように使用量, 使用形態および環境庁の調査結果^{3)~7)}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, 本報はこれらのうちからアニリン, N-メチルアニリン, N-エチルアニリン, o-トルイジン, m-トルイジン, p-トルイジンについて実施したものである。

アニリン等の用途, 生産量については環境庁の報告⁵⁾に記載がある。すなわち, アニリンは染料, 媒染剤, ゴム薬(硬化剤および酸化防止剤), 医薬品, 有機合成に用いられ, 1976年で39,520トンが生産されている。なお, 1975年度の生産量は36,856トンである。⁸⁾ N-メチルアニリンおよびN-エチルアニリンの主な用途は, 染料, 有機合成原料で, 生産量は1974年にそれぞれ約150トン, 210トンである。o-, m-, p-トルイジンはいずれも染料ならびに有機合成原料としての用途をもち, 1974年の生産量はo-トルイジンが1,220トン, p-トルイジンが1,090トンであるが, m-トルイジンは記載がない。

これらの物質は摂取, 吸入, 経皮吸収によって強い毒性を示すが, 水棲生物に対する毒性に関しては, アニリンは1,120 ppmの濃度でorange spotted fish(スズキの一種)を1時間で致死させるが, もっと低い250 ppmの濃度では時間は定まっていないが, 魚に対して致命的であったという報告, Erie湖水中に長時間曝露している間, 25°Cでオオミジンコを動かなくさせる限界濃度は279 ppmであったという報告があるという。⁹⁾ N-メチルアニリン以下についてはこの種の報告

が見当たらないが, アニリンと同程度と思われる。

水質, 底質中のアニリン等の分析結果が前出の環境庁報告⁵⁾にみられ, 都内水域では多摩川河口および江戸川河口の4地点ずつ合計8地点の結果が述べられているが, 水質では6物質とも8地点ですべて0.2 ng/ml以下, 底質についてはアニリン64~298 ng/g, N-メチルアニリン2~12 ng/g, N-エチルアニリン2~14 ng/g, o-トルイジン13~40 ng/g, m-トルイジン2~56 ng/g, p-トルイジン8~90 ng/gである。^{注)}

環境中の上記6物質の分析方法は奥村ら⁶⁾が詳細に検討している。

奥村らの方法は, 水質についてはアニリン等をエーテルで抽出し, 底質については水蒸気蒸留後エーテルで水質と同様に抽出したのちエーテル層を2等分し, 第1のエーテル層は1%臭素試液を, 第2のエーテル層は0.01%臭素試液を用いてそれぞれ臭素処理し, これをSilicone OV-17を用いるECDガスクロマトグラフで分析する方法である。第1のエーテル層からアニリン, m-トルイジンを, 第2のエーテル層からN-メチルアニリン, N-エチルアニリン, o-トルイジン, p-トルイジンを定量する。この方法は, きわめて高感度であり, 極微量のアニリン等6物質の同時分析が可能であるなど, すぐれたものといえる。

本報は奥村らの方法にしたがって都内河川・内湾45地点の水質, 底質および江戸川河口, 多摩川河口で採捕した魚中の上記6物質を分析したものであるが, 試料の分析に先立ってガスクロマトグラフ法について若干の検討を行ったので, 以下にこれを合せて報告する。

注) 原報では $\mu\text{g}/\text{ml}$, $\mu\text{g}/\text{g}$ の単位で表わされているが, ここでは ng/ml , ng/g に書き直した。

2 ガスクロマトグラフ法の検討と考察

(1) ガスクロマトグラフの条件

ア OV-17による方法

ガスクロマトグラフ：島津GC-4BM.
 試料導入部温度：205℃.
 分離管：ガラス，内径3mm，長さ2.5m.
 充てん剤：Silicone OV-17, 3%, Chromosorb W AW, DMCS, 80~100 mesh.
 分離管温度：180℃.
 検出器：ECD (³H)
 検出器温度：205℃.
 キャリヤーガス：窒素 20 ml/min.

イ DEGSによる方法

ガスクロマトグラフ：島津GC-4BM.
 試料導入部温度：220℃.
 分離管：ガラス，内径3mm，長さ2m.
 充てん剤：DEGS, 5%, Chromosorb W AW, 60~80 mesh.
 分離管温度：160℃.
 検出器：ECD (⁶³Ni).

検出器温度：220℃.

キャリヤーガス：窒素 30 ml/min.

ウ CHDMSによる方法

ガスクロマトグラフ：島津GC-4BM.
 試料導入部温度：200℃.
 分離管：ガラス，内径3mm，長さ3m.
 充てん剤：CHDMS (Cyclohexanedimethanol Succinate Polyester), 4%, Chromosorb W AW DMCS, 60~80 mesh.
 分離管温度：200℃.
 検出器：ECD (³H).
 検出器温度：220℃.
 キャリヤーガス：窒素 30 ml/min.

アニリン，m-トルイジンのエーテル溶液およびN-メチルアニリン，N-エチルアニリン，o-トルイジン，p-トルイジンのエーテル溶液を奥村らの報告にしたがって前者を1%臭素試液，後者を0.01%臭素試液でそれぞれ臭素処理した標準試験溶液について上記ア，イ，ウの条件のガスクロマトグラフに注入したときに得られたガスクロマトグラムを図1に示す。

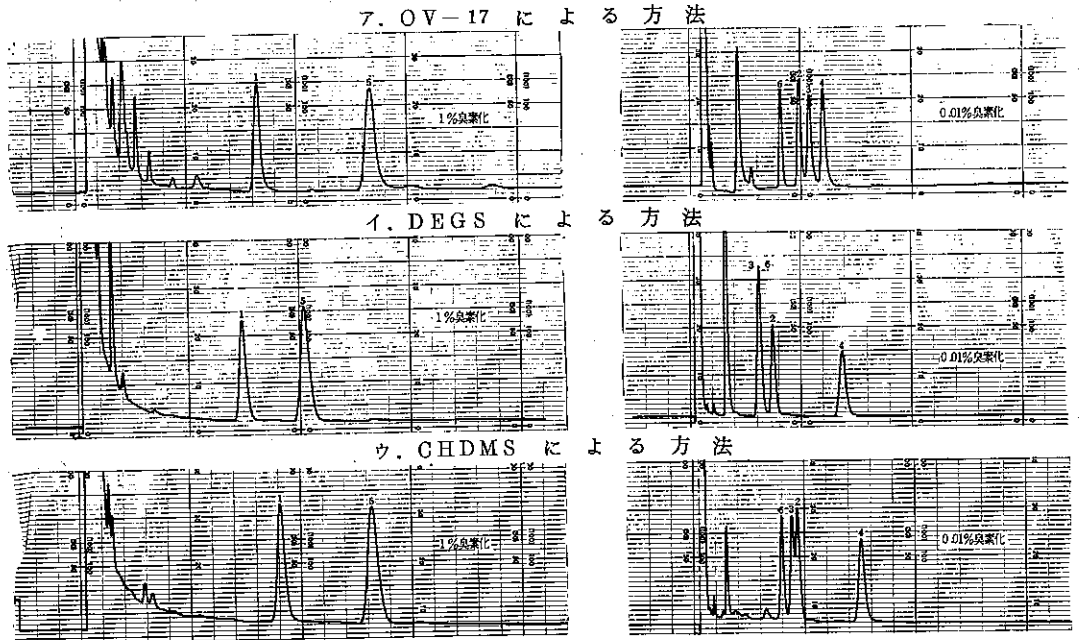


図1 アニリンその他のガスクロマトグラム

1. アニリン
2. N-メチルアニリン
3. N-エチルアニリン
4. o-トルイジン
5. m-トルイジン
6. p-トルイジン

アのOV-17は奥村らを用いているものであるが、図に見られるとおりの各物質のピークはいずれも尖鋭で、相互の分離も良好である。イのDEGSの場合はN-エチルアニリンとp-トルイジンのピークが同一の位置に重なり、試験溶液中に両者が共存するときは、得られるガスクロマトグラムからこれらを直接定量することができない。CHDMSではN-メチルアニリンとN-エチルアニリンとのピークの分離は不十分であるが、これらをガスクロマトグラムから直接、定量することは可能である。

水質、底質などの環境試料を奥村らが述べた方法にしたがって操作して得られた試験溶液を上述のア、イ、ウの条件のガスクロマトグラフに注入し、それぞれの条件で作成した検量線から各物質を定量した結果の一例を表1に掲げた。同表から明らかのように、OV-17を用いた場合の結果はDEGS、CHDMSのそれと比較して高いことが多い。ガスクロマトグラフ法では、一般に、同一試験溶液を異なる条件で分析したときに高い値を示すものは目的成分のピーク位置に、目的成分以外の成分が出現していると考えられ、これに対し低い値を示すものは目的成分とその他の成分との分離がより十分になされていると考えられる。したがって、このような場合には低値の方が、目的成分の真の値により近いといえる。

表1 OV-17, DEGSおよびCHDMS
による分析結果の比較

物 質	単位: ng/g		
	OV-17	DEGS	CHDMS
アニリン	64	42	49
N-メチルアニリン	< 4	< 4	< 4.4
N-エチルアニリン	5.8	—	4
o-トルイジン	11	37	6.1
m-トルイジン	6.5	2.1	3.3
p-トルイジン	35	—	31

試料は両国橋底質

以上のことから、本報では、アのOV-17による方法でスクリーニング的に試験溶液をガスクロマトグラフ分析し、これによって検出された物質についてイのDEGSおよびウのCHDMSによる方法で分析することとした。なお、この場合、OV-17, DEGS, CHDMSの定量値が異なるときは、低値をもって結果を表示する

こととした。

3 分析 方法

(1) 溶媒抽出・濃縮操作

ア 水質

試料1ℓを分液漏斗2ℓにとり、硫酸アンモニウム100g, 1N水酸化ナトリウム溶液10ml, エーテル150mlを加えて10分間激しく振り混ぜ、静置後水層をビーカーに移し、エーテル層は分液漏斗500mlに移し入れる。空になった分液漏斗2ℓに先のビーカー中の水層を戻し、これに再びエーテル150mlを加えて10分間激しく振り混ぜ、静置後水層をすて、エーテル層は先の分液漏斗500mlに入れる。このエーテル層に0.2N塩酸40mlを加え、10分間激しく振り混ぜ、静置したのち水層を分液漏斗300mlに移し入れ、エーテル層には再度0.2N塩酸35mlを加えて激しく振り混ぜ、静置して水層を先の分液漏斗300mlに入れる。次いで、この水層に1N水酸化ナトリウム溶液20mlとエーテル30mlを加え、10分間激しく振り混ぜ、静置後水層を別の分液漏斗300mlに入れ、エーテル層は共せん付三角フラスコ100mlに移し入れる。水層には再びエーテル30mlを加えて同様に振り混ぜ、静置後水層をすて、エーテル層は先の三角フラスコ100mlに入れる。

三角フラスコ中のエーテル層に硫酸ナトリウム(無水)10gを加えて水分を除いたものについて、KD濃縮器を使用し液量が10mlになるまで濃縮したのち5mlずつの等分に分けてそれぞれを共せん付試験管20mlに入れ、これを下の(2)の臭素化処理操作で述べる1%および0.01%臭素試液による臭素化の試料溶液とする。

イ 底質

試料(湿泥)50gを水蒸気蒸留装置のフラスコ500mlに水100mlを用いて流し入れ、酸化マグネシウム1gを加えたのち、捕集液として0.2N塩酸1mlおよび少量の水を入れた三角フラスコ300mlを受器として毎分5mlの速度で留出液の合計が300mlになるまで水蒸気蒸留する。

得られた留出液を分液漏斗2ℓに移し入れ、これに硫酸アンモニウム50gを加え、以下アの水質の場合と全く同様に操作する。

ウ 魚

試料(可食部)30gをとり、ホモジナイザーを用いて細断したものを水200mlを用いて水蒸気蒸留装置の

フラスコ 1 ℓ に流し入れ、これに酸化マグネシウム 1 g を加え、以下イの底質の場合と全く同様に操作する。

(2) 臭素化処理操作

ア 1%臭素試液による臭素化

上の(1)の溶媒抽出・濃縮操作で得られた試料溶液 5 ml を入れた共せん付試験管 20 ml を氷水中で十分冷却したのち、引続き冷却しながら 1%臭素試液 (エーテル 100 ml を共せん付三角フラスコ 200 ml にとり、10V/V%ピリジンエーテル溶液 1 ml を加え、氷水中であらかじめ十分冷却し、さらに冷却しながら臭素 1 ml を加え、軽く振り混ぜたもの。使用の都度調製する。) 5 ml を加えて振り混ぜ、氷水中で 10 分放置したのち、これに 10%チオ硫酸ナトリウム溶液 5 ml を加え、激しく振り混ぜて過剰の臭素を分解する。

次いで、室温まで放置したのちピペットを用いてエーテル層を取り出し共せん付試験管 10 ml に入れ、硫酸ナトリウム (無水) 1 g を加えて水分を除去する。

以上の操作にしたがって得られたものを次の(3)の試験操作におけるアニリン、m-トルイジン分析用の試験溶液とする。

イ 0.01%臭素試液による臭素化

上の(1)の溶媒抽出・濃縮操作で得られた試料溶液 5 ml を入れた共せん付試験管 20 ml を氷水中で十分冷却したのち、引続き冷却しながら 0.01%臭素試液 (エーテル 100 ml を共せん付三角フラスコ 200 ml にとり、10V/V%ピリジンエーテル溶液 1 ml を加え、氷水中であらかじめ十分冷却し、さらに冷却しながらアで述べた 1%臭素試液 1 ml を加え、軽く振り混ぜたもの。使用の都度調製する。) 5 ml を加えて振り混ぜ、氷水中で 10 分間放置したのち、以下アの 1%臭素試液による臭素化と全く同様に操作する。

以上の操作にしたがって得られたものを次の(3)の試験操作における N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、o-トルイジン、p-トルイジン分析用の試験溶液とする。

(2) 試験操作

(3)臭素化処理操作のア 1%臭素試液による臭素化およびイ 0.01%臭素試液による臭素化にしたがって得られた試験溶液を 2(1)アの OV-17 による方法で述べた条件のガスクロマトグラフに注入する。得えられたガスクロマトグラム上にアニリン、N-メチルアニリン、

N-エチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジンの各臭素化物の保持時間に一致するピークを認めるときは、2(1)イの DEGS による方法および同ウの CHDMS による方法で述べた条件でガスクロマトグラフ分析を行い、あらかじめ同一条件で作成した検量線から 2(1)で述べた方法にしたがって各物質を定量する。

4 標準添加回収率

河川水 1 ℓ にアニリン 0.5 μg, N-メチルアニリン 2.5 μg, N-エチルアニリン 2.5 μg, o-トルイジン 2.5 μg, m-トルイジン 1.0 μg, p-トルイジン 1.0 μg を添加し、3 の分析方法にしたがって操作し、標準添加回収試験を行った。この結果を表 2 に示す。

表 2 標準添加回収試験の結果

	回収率, %	
	平均	最高～最低
アニリン	90	104 ~ 82
N-メチルアニリン	97	100 ~ 94
N-エチルアニリン	95	98 ~ 93
o-トルイジン	98	100 ~ 89
m-トルイジン	103	108 ~ 96
p-トルイジン	107	120 ~ 100

試料は新荒川大橋水質

5 都内河川・内湾の水質、底質および魚の分析結果
水質、底質の分析結果を表 3 に、魚のそれを表 4 にそれぞれ掲げた。底質については試料の水分含有率で補正した乾燥物あたりの含有量で、魚は可食部あたりの含有量で示してある。なお、検出限界は表 5 のとおりである。

検出限界は、ガスクロマトグラムのピーク高 2 mm に相当する量で、かつ底質については水分含有率 50%として算出したもの。

6 ま と め

前報に引きつづき、環境中の化学物質の実態を把握する目的で、都内河川・内湾 45 地点の水質、底質および多摩川河口ならびに江戸川河口で採捕した魚のアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジンを分析した。

表3 水質，底質の分析結果

試料採取地点	アニリン		N-メチルアニリン		N-エチルアニリン		o-トルイジン		m-トルイジン		p-トルイジン	
	水質 ng/ml	底質 ng/g	水質 ng/ml	底質 ng/g	水質 ng/ml	底質 ng/g	水質 ng/ml	底質 ng/g	水質 ng/ml	底質 ng/g	水質 ng/ml	底質 ng/g
江戸川	東西線鉄橋	0.06	17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.5
"	篠崎水門	0.02	-	"	-	"	-	"	-	"	-	-
"	新葛飾橋	ND	7.7	"	ND	"	ND	"	ND	"	ND	ND
新中川	瑞穂水門	0.04	25	"	"	"	"	"	"	"	"	"
中川	葛西小橋	0.12	340	"	"	"	"	0.12	7.3	"	2.6	8.1
"	飯塚橋	0.28	4.9	"	"	"	"	ND	ND	"	ND	ND
綾瀬川	内匠橋	2.8	37	"	"	"	"	0.62	"	"	"	0.31
荒川	葛西橋	0.28	46	"	"	"	4.2	0.44	"	"	2.5	ND
"	堀切橋	0.54	62	0.16	"	0.22	ND	1.1	"	"	ND	0.04
"	新荒川大橋	0.02	120	ND	7.9	ND	"	ND	"	"	"	ND
隅田川	両国橋	0.24	42	"	ND	"	"	0.16	6.1	"	2.1	"
"	小台橋	0.56	35	0.16	"	0.33	"	0.14	ND	"	3.3	"
新河岸川	志茂橋	0.20	-	ND	-	0.56	-	ND	-	"	-	-
白子川	落合橋	0.58	-	"	-	ND	-	"	-	"	-	-
石神井川	隅田川合流点上	0.29	170	0.11	31	"	15	"	12	"	22	"
神田川	柳橋	0.33	110	ND	ND	"	ND	0.16	4.3	"	14	"
古川	金杉橋	0.08	15	"	"	"	"	ND	ND	"	ND	"
目黒川	太鼓橋	0.20	4.7	"	"	"	"	"	"	"	"	"
内川	富士見橋	0.14	-	"	-	"	-	"	-	"	-	-
呑川	夫婦橋	0.60	940	"	ND	"	ND	"	8.4	"	4.2	"
立会川	立会橋	0.04	-	"	-	"	-	"	-	"	-	-
多摩川	大師橋	0.03	19	"	ND	"	ND	"	ND	"	ND	"
"	調布取水堰上	0.08	37	"	"	"	"	"	"	"	"	ND
"	多摩川原橋	0.08	31	"	"	"	14	"	"	"	"	11
"	拝島橋	0.04	ND	"	"	"	ND	"	"	"	"	ND
"	和田橋	ND	1.6	"	"	"	"	"	"	"	"	"
野川	多摩川合流点上	1.1	840	"	"	"	"	"	"	"	2.9	"
大栗川	報恩橋	0.08	ND	"	"	"	"	"	"	"	ND	"
程久保川	玉川橋	0.17	-	"	-	"	-	"	-	"	-	-
浅川	高幡橋	0.09	300	"	9.7	"	ND	"	13	"	ND	"
南浅川	水無瀬橋	0.24	-	"	-	"	-	"	-	"	-	-
残堀川	立川橋	3.7	-	"	-	"	-	0.10	-	"	-	0.05
谷地川	旭橋	1.6	-	"	-	"	-	ND	-	"	-	0.09
秋川	東秋川橋	ND	9.4	"	ND	"	ND	"	ND	"	ND	ND
平井川	多西橋	0.02	4.2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
境川	鷺間橋	0.56	-	"	-	"	-	0.16	-	"	-	-
鷺見川	麻生橋	0.02	ND	"	ND	"	ND	ND	ND	"	ND	ND
内湾	Station 5	0.03	18	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 6	0.05	21	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 8	0.05	6.8	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 11	0.02	8.0	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 22	ND	17	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 23	0.03	12	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 25	0.02	7.7	"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	" 35	0.04	54	"	"	"	"	"	"	"	"	4.7

表4 魚の分析結果

単位: ng/g						
	アニリン	N-メチル アニリン	N-エチル アニリン	o-トルイジン	m-トルイジン	p-トルイジン
多摩川ボラ	1.6	ND	ND	ND	ND	ND
〃	1.6	〃	〃	〃	〃	〃
〃	3.2	〃	〃	〃	〃	〃
〃	2.5	〃	〃	〃	〃	〃
江戸川ボラ	0.9	〃	〃	〃	〃	〃
〃	2.8	〃	〃	〃	〃	〃
〃	2.8	〃	〃	〃	〃	〃
〃 スズキ	1.5	〃	〃	〃	〃	〃
〃	3.2	〃	〃	〃	〃	〃
〃 マルダ	3.3	〃	〃	〃	〃	〃

表5 検出限界

物質	水質 ng/ml	底質 ng/g	魚 ng/g
アニリン	0.02	1	0.5
N-メチルアニリン	0.1	4	2
N-エチルアニリン	0.1	4	3
o-トルイジン	0.1	4	2
m-トルイジン	0.04	2	1
p-トルイジン	0.04	2	1

アニリンは水質がND～3.7ng/ml, 底質がND～940ng/gで, 若干の地点を除くほぼ全地点で検出された。N-メチルアニリンは水質でND～0.16ng/ml, 底質でND～31ng/g, N-エチルアニリンは水質でND～0.56ng/ml, 底質でND～15ng/g, o-トルイジンは水質でND～1.1ng/ml, 底質でND～13ng/g, m-トルイジンは水質ですべてND, 底質でND～22ng/g, p-トルイジンは水質でND～0.31ng/ml, 底質でND～61ng/gであるが, これらについてはアニリンと異なり不検出の地点が大部分であった。

魚はアニリンが0.9～3.3ng/gで, いずれの試料からも検出されたが, その他の物質はすべて不検出であ

った。

水質のアニリンその他の分析結果は, 前述した水棲生物に対するアニリンの毒性にくらべ, その値がきわめて低いことを示していることから, 現状では水棲生物に直接的な影響はないと思われる。

底質に関しては, とくにアニリンが比較的高濃度を示す地点があり, 今後の推移を見守る必要があろう。

なお, これらの物質の検出限界は表5に示したとおりである。

参考文献

- 1) 西井戸敏夫, 津久井公昭: 水質汚濁における化学物質に関する研究(その1), 東京都公害研究所年報, 119(1982)。
- 2) 津久井公昭, 西井戸敏夫: 水質汚濁における化学物質に関する研究(その2), 東京都公害研究所年報, 126(1982)。
- 3) 環境庁企画調整局環境保健部: 昭和49年度化学物質環境調査結果(資料編), (1975)。
- 4) 環境庁企画調整局環境保健部: 昭和50年度化学物質環境調査結果, (1977)。
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和52年版ケミカルアセスメント, 環境における化学性物質の存在, (1977)。
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和53年版ケミカルアセスメント・アニュアルレポート, 化学性物質と環境(1978)。
- 7) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和54年版ケミカルアセスメント・アニュアルレポート, 化学物質と環境, (1979)。
- 8) 化学工業日報社: 6877の化学商品, 化学工業日報社, 572(1977)。
- 9) 通商産業省鉱山保安局監修: 水質基準, 日本鉱業協会技術部, 182(1957)。
- 10) 環境庁保健調査室監修: 化学物質環境分析手法, 講談社, 164(1980)。