

# 有機リン酸エステル類の環境水中での生分解性 (その1)

若林 明子 鬼塚 聡 川原 浩  
(東京水産大学)

## 1 序

有機リン酸エステル類は難燃性可塑剤として電線被膜等へ、また殺虫剤としてイネ等の害虫駆除に広く使用されている。著者らは前報でこれらの化合物の都内河川・内湾での存在量を測定し、トリブチルフォスフェート (TBP) やフェニトロチオン (スミチオン, MEP) 等が微量ながらほとんどの測定地点で検出され、広く環境を汚染している事を報告した。<sup>1)</sup> また環境庁の行った化学アセスメントの調査でもTBP等が低いレベルながらかなりの地点で検出され、これらの物質が環境汚染物質として重要であると報告されている。<sup>2)</sup>

一方、これらの化合物が環境中に流出した場合の挙動については、既にいくつかの報告例<sup>3, 4)</sup>はあるが、 $mg/l$ レベルでの実験結果である。そこで今回、都内河川内湾の水を用いて、有機リン酸エステル類が比較的低レベルで存在する時の生分解性を検討する。

対象物質としては、3種の難燃性可塑剤と2種の殺虫剤を、試験水としては多摩川中、下流域と内湾の水を用い、都内の河川水域の平均水温に近い $15^{\circ}C$ で実験を行った。同時に一般細菌の存在量を測定し、有機リン酸エステル類の減少速度と細菌量との関連について若干検討を加えた。

## 2 実 験

### (1) 材 料

#### ア 供試化合物

トリアリルフォスフェート (TAP), TBP, トリフェニルフォスフェート (TPP) は和光純薬株式会社製特級品を、MEP, フェンチオン (バイジットMPP) は同社製残留農薬試験用を用いた。

#### イ 環境水

実験前日に多摩川中流域の調布取水堰上 (河口より約13km (地点1)), 河口域の首都高速道路下 (地点2) で採水した。水温はそれぞれ、 $15.0^{\circ}C$ と $13.7^{\circ}C$ であった。

一方東京湾内湾の水は多摩川河口から数kmの東経 $139^{\circ}49'30''$ , 北緯 $35^{\circ}31'14''$  (地点3) で実験数日前に採水した。水温は約 $11^{\circ}C$ であった。

### (2) 方 法

#### ア 生分解実験

5 lの三角フラスコに約4 lの環境水を入れ、そこに蒸留水に溶解した供試化合物の $10mg/l$ 溶液を軽く揮拌しながら50mlずつ加え、最後に環境水を加え全量を5 lとした。フラスコを $15 \pm 0.5^{\circ}C$ に調節した恒温暗室に入れ、ゆるく曝気した。経時的に有機リン酸エステル分析用試料を500 mlずつ共栓付ガラス製三角フラスコに採水し、塩酸(1+1) 1 mlを加え、冷暗所に保存し分析に供した。同時に滅菌した試験管に細菌試験用試料を採取し、直ちに試験を行った。

#### イ 有機リン酸エステルの分析

試料500 ml全量を1 lの分液ロートに入れヘキサン100 ml, 次に50mlで2回5分間ずつ振とう抽出し、ヘキサン抽出液を水洗、脱水した。次にクデルナーダニッシュ濃縮装置で濃縮後、ガスクロマトグラフィーで有機リン酸エステル量を定量した。

ガスクロマトグラフィーの条件は、下記のとおりである。

装置: Hewlett Packard model 5700GC

検出器: N-P FID  $H_2$   $4.2ml/min$  Air  $80ml/min$

カラム: Silicone OV-17, Gas Chrom Q, 80~100メッシュ,  $\phi 2mm$ , 長さ4ft

キャリアーガス:  $N_2$  約 $40ml/min$

カラム温度:  $170^{\circ}C$  (TAP, TBP, MEP, MPP)  $200^{\circ}C$  (TPP)

注入部温度:  $250^{\circ}C$

検出器温度:  $250 \sim 300^{\circ}C$

#### ウ 細菌試験

工場排水試験方法JIS K0102-1981<sup>5)</sup> に準じて試

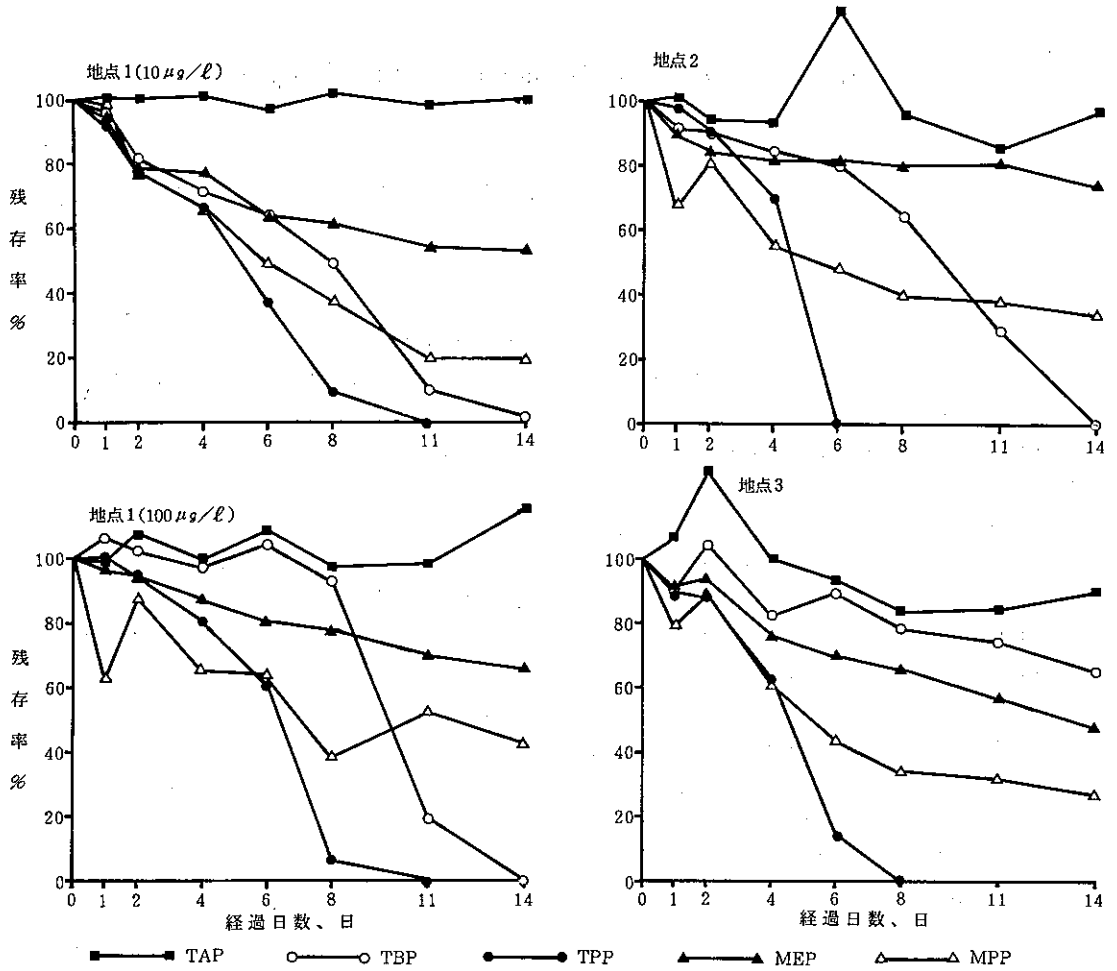


図1 有機リン酸エステル類の生分解

験を行った。なお、希釈水は多摩川河川水の実験では、りん酸塩緩衝希釈水を用い内湾水の実験では、人工海水（塩分濃度約30‰）を用いた。

### 3 結果と考察

リン酸エステル類の濃度の経時変化を図1に示す。まず濃度による生分解速度を調べる為、地点1の水に各リン酸エステル類を10 µg/Lと100 µg/L添加した際の生分解性を比較すると、どの化合物でも濃度の低い方が生分解されやすかった。

化合物の違いによる生分解速度を比べてみると、TAPは、いずれの地点の水でも生分解性は悪く、2週間後でもほとんど分解を受けなかった。それに対して

TPPは非常に生分解を受けやすく、6~8日でほとんど消失した。生分解のパターンをみると、難燃性可塑剤のTBP、TPPが実験初期に余り分解を受けず実験開始6~8日目から急激に減少するのに対し、MEPやMPPは実験中ずっと同じ様な速度で減少した。その為、実験開始1週間目の残存率をみるとTPP < MPP < TBP < MEP < TAPの順に多かった。但し、海水域ではTBPの分解速度がかなり遅かった為TBPとMEPは逆になった。

次にこれらの化合物の各地点間の生分解性を比較する。図2に一般細菌数の経時変化を示した。実験開始時の一般細菌数は地点3 < 地点2 < 地点1の順に多く水質もこの順で地点1が最も汚濁している。細菌数

或いは汚濁と生分解の難易との関連をみるために、化合物毎に3点の生分解パターンの比較を行ったところ、地点3でTBPの分解性がかなり悪かった以外、どの

も2日目位から速くなり、ある程度は相互に関連のある事が分かる。

最後に、各化合物の半減期をみると、最も生分解を受けやすいTPPで4~8日、MPPで5~10日、TBPで10日以上、MEP、TAPで2週間以上であった。

#### 4 おわりに

今回、数種の有機リン酸エステル類の生分解性実験を多摩川の河川水と内湾の海水を用いて検討した。その結果15°Cの水温において、生分解の速いものでも消失に6日かかり、2週間たっても半量以上残留している化合物もあった。したがって、春や秋の水温では有機リン酸エステル類は河川水中でほとんど生分解されず東京湾内に流出し、内湾を汚染する可能性が高い。有機化合物の生分解は、水温によって著しく影響を受けるため、今後より高水温期および低水温期におけるこれらの化合物の生分解性についても実験を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) 若林明子：有機リン系難燃性可塑剤による環境汚染，東京都公害研究所年報，111（1980）。
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室，昭和52，53，54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」。
- 3) 服部幸和，他：環境水中における有機リン酸エステル類の減衰，水質汚濁研究，4（3），137（1981）。
- 4) Victor W. Saeger et al.：Environmental Fate of Selected Phosphate Esters，Environ. Sci. Tech.，13，840（1979）。
- 5) 日本規格協会：日本工業規格工場排水試験方法，212，（1981）。

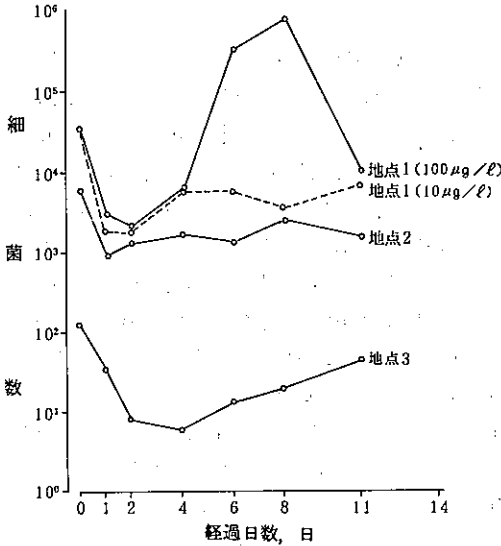


図2 一般細菌数の経時変化

化合物でも地点によって大きな差はみられず、むしろ地点3での生分解性のよい化合物もあった。この事はこれら3地点共かなり汚濁が進んでおり、微生物や栄養源が充分あるという事を示している。地点3での一般細菌数が少なかったのは、海水用の培地を使用しなかったためと思われる。更に各化合物の減少速度と一般細菌の増減を比較すると、一般細菌数は1~2日目に減少し、それから増大しており、化合物の減少速度