

有機リン酸エステル類の環境水中での生分解性 (その2)

若林 明子 鬼塚 聡 永沼 義春
(東京水産大学)

1 序

著者らは前報で比較的良く用いられ、かつ環境汚染上重要と思われる数種のリン酸エステル類について環境水中での分解性について検討を加えた。その結果、これらの化合物は都内河川・内湾の春や秋の水温に近い15℃において、環境水中から消失するのに、分解性の良いものでも6日かかり、悪いものでは2週間たっても半量以上残留する事が解った。そこで今回は、高水温期および低水温期におけるこれらの化合物の分解性について検討を加える。

対象物質としては前回用いたリン酸エステルに加えて近年多用されているカルバミン酸エステル(カーバメイト)系農薬2種を加えた。これらの化合物は原則としてなるべく低レベルでかつ正確な分析が可能な濃度10 μ g/lで実験を行った。水温は夏期に近い水温として約26℃に、冬期に近い水温として約7℃に設定した。

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)、トリブチルフォスフェート(TBP)は和光純薬株式会社製特級品を、フェニトロチオン(スミチオン, 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、トリクレジルフォスフェート(TCP)は関東化学株式会社製特級品を用いた。また、ツマサイド(メタトリル-N-メチルカーバメイト, MTMC)およびミジピン(2-イソプロピルフェニル-N-メチルカーバメイト, MIPC)は三菱化成工業株式会社より供与を受けたものを用いた。

イ 環境水

1983年9月上旬と1984年3月上旬に多摩川中流域の調布の調布取水堰上〔河口より約13 km(地点1)〕、河口域の首都高速道路下(地点2)、東京湾(多摩川河

口から数kmの東経139°49'30", 北緯35°31'14", 地点3)で採水した。採水時の水温は9月には地点1で24℃, 地点2で26.5℃, 地点3では30℃で、3月にはそれぞれ9.0, 8.4, 8℃であった。また9月のpHは地点1で7.4, 地点2で7.5, 地点3で8.4であった。採水後、河川水については翌日に、海水については2~3日後に実験を開始した。

(2) 方法

ア 生分解性実験

5 lのガラス製三角フラスコに約4 lの環境水を入れ、そこに蒸留水に溶解したTCPの2mg/l溶液を25 ml, 他の供試化合物では10mg/l溶液を5 mlずつ軽く攪拌しながら加え、最後に環境水で全量を5 lとし、各化合物濃度を10 μ g/lとした。なお、9月実験時のMTMCおよびMIPCはそれらの10mg/l溶液を50 mlずつ加え、試験溶液濃度を100 μ g/lに設定した。次にフラスコを26 \pm 1℃, または、7.2 \pm 0.1℃に調節した恒温暗室に入れ、ゆるく曝気し生分解実験を行った。経時的にエステル類分析用試料を500 mlずつ共栓付ガラス製三角フラスコに採取し、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 エステル類の分析

試料500 ml全量を1 lの分液ロートに入れ、n-ヘキサン100 ml, 次に50 ml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。次にケ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エステル類を定量した。

TBP以外の物質についてはN-P FIDを着装したガスクロマトグラフを用いて下記の条件で定量を行った。

装置: Hewlett Packard model 5700 GC

検出器: N-P FID H₂ 3.5 ml/min, Air 100 ml/min

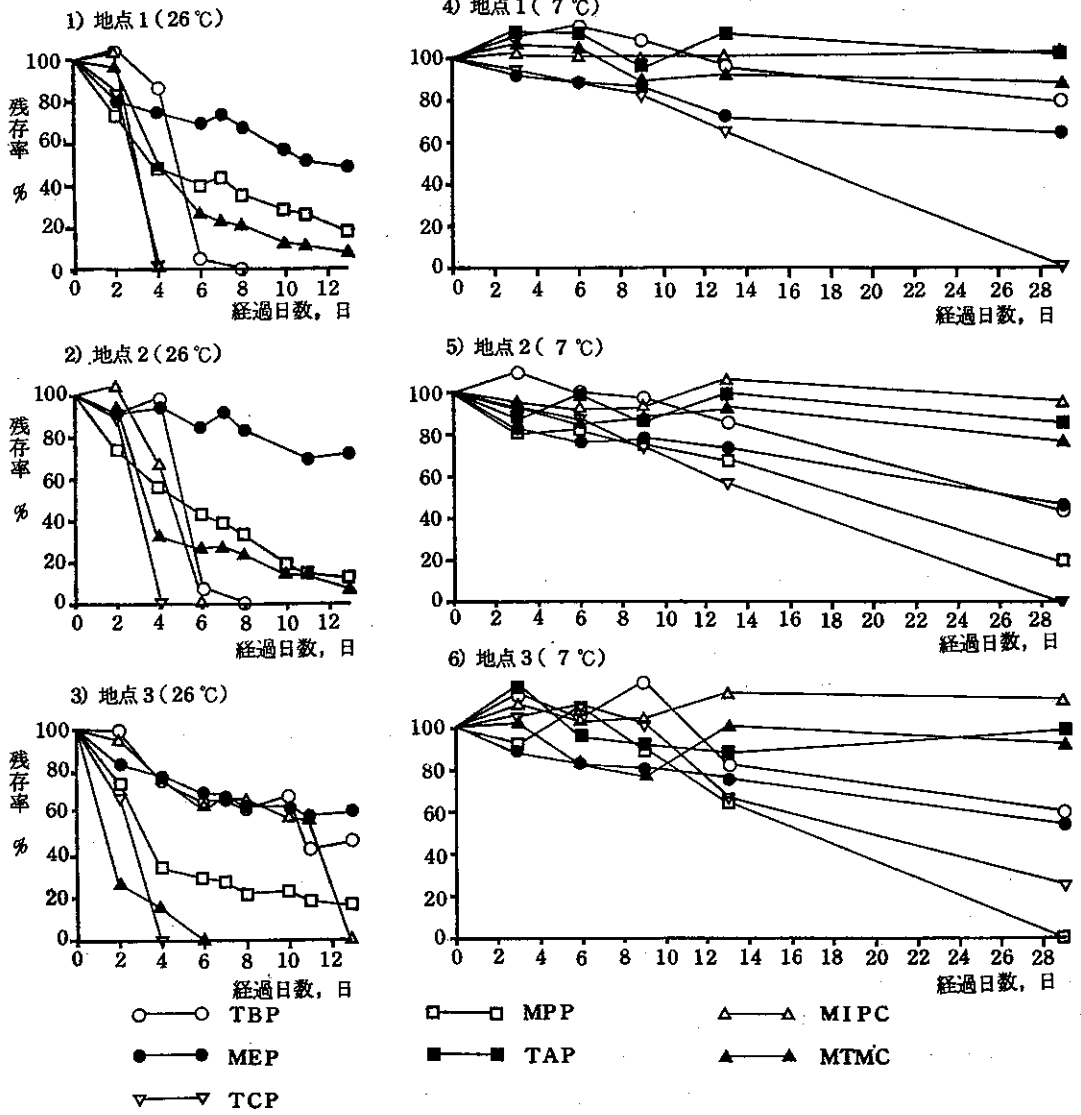


図1 エステル類の分解

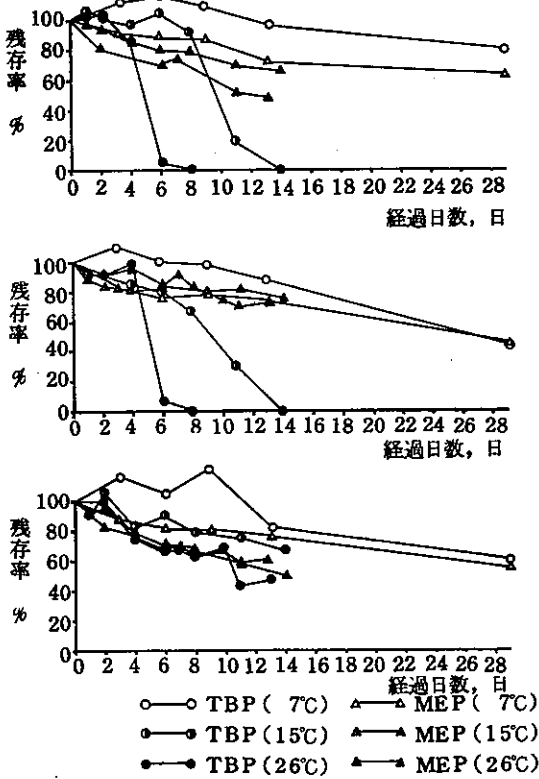


図2 リン酸エステル類の分解に及ぼす水温の影響

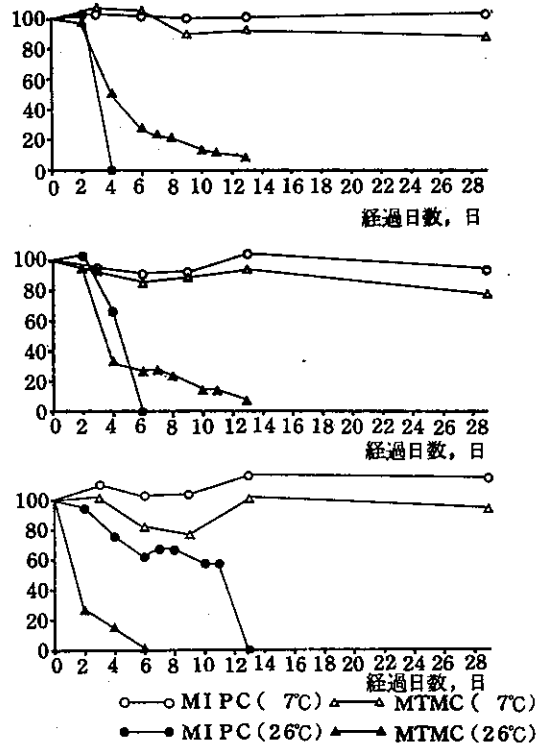


図3 カルバミン酸エステル類の分解に及ぼす水温の影響

カラム：1% Silicone OV-17, Gas Chrom Q,
80~100メッシュ, φ 2mm, 長さ 4 f (TAP,
MEP, MPP, MTMC, MIPC) 6 f (TCP)
キャリアーガス：N₂ 約 40 ml/min
カラム温度：170°C (TAP, MEP, MPP, MTMC,
MIPC) 250°C (TCP)

注入部温度：250 または 300°C
検出器温度：250 または 300°C
また、TBPは下記の条件でFPD検出器装着のガス
クロマトグラフを用いた。

装置：島津 4 BM PFE
検出器：FPD H₂ 150 ml/min, Air 80 ml/min
カラム：2% Silicone OV-17 Gas Chrom Q,
80~100メッシュ
キャリアーガス：N₂ 約 30 ml/min
カラム温度：180°C
検出器温度：250°C

ウ 細菌試験

工場排水試験方法 JIS K0102-1981に準じて試験

を行った。なお、希釈水は多摩川河川水の実験ではリン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

エステル類濃度の経時変化を図1に示す。26°Cでのリン酸エステルの消失の速さを比較してみるとTCPは最も速く全地点で4日目には消失した。TBPも河川水中での分解はよく、8日間で消失したが、海水中での分解は悪く、13日目でも半量近く残留していた。また殺虫剤として用いられているMEPの生分解は悪く、全地点で13日目に50~70%残留しており、MPPも10~20%残留していた。また、河川水中での分解パターンが前回の15°Cの実験¹⁾と同様にTBPが一定時間を経た後、急激にその濃度が減少するのに対し、MEP、MPPは実験中ずっとほぼ同じ速度で減少した。一方、カルバミン酸エステルのMIPCは河川水中では4~6日で消失したが、海水中では消失するのに13日を要し、MTMCはMIPCとは逆に海水中では6日目に消失したのに対し、

河川水中では13日目でも約20%残留していた。これらの結果から、エステル類の分解性を1週間目の残留率で比較してみると、河川水中ではTCP≒MIPC<TBP<MTMC<MP<MEPの順で残留している割合が多く、海水中ではTCP≒MTMC<MP<MIPC≒TBP≒MEPの順で多く、すなわち環境中から消失しにくかった。河川水中と海水中での分解性の差が出た原因としては実験開始時のpH(地点1:7.4,地点2:7.5,地点3:8.5)と一般細菌数(地点1:2300個/ml,地点2:2400個/ml,地点3:350個/ml)の差が考えられるが、塩分濃度等他の因子が関与している可能性もある。

次に低水温期である7℃の結果をみると、消失速度はかなり遅く、すべての化合物が2週間経過後でも半量以上残留していた。

図2にリン酸エステルの消失速度に及ぼす水温の影響を考察するためTBPとMEPの26℃,15℃,7℃の時の消失の様相を示した。なお15℃の結果は前回の実験¹⁾からの引用である。他の水質条件が同じでないため、厳密な比較は出来ないが、TBPの地点1と地点2の河川水中での消失パターンはきれいな温度依存性を示し、水温が分解に大きな影響を与えている事が解る。地点3の海水では7℃とより高い水温との間ではTBPの消失に明らかな差が認められたが、河川水の場合の様に15℃と26℃の差はほとんどなかった。これに対してMEPではいずれの地点でも水温の違いによる消失速度の差はほと

んどみられなかった。

次に図3でカルバミン酸エステルの7℃と26℃の分解パターンを比較した。図から明らかな様にMTMC, MIPC共に低水温期に比べて高水温期に消失速度が顕著に速くなっている。

4 おわりに

今回、前回は引続いて数種のリン酸エステル類とカルバミン酸エステル類の多摩川河川水および東京湾内湾水中での分解性を高水温期および低水温期について検討した。その結果、ほとんどの化合物で、高水温期では低水温期に比較して水中からの消失速度がかなり増加したが、水温の影響を余り受けない化合物もあった。しかし、低水温期には今回用いたすべての化合物が2週間後にも水中に半量以上残存しており、農業を含めて化学物質の環境中への流出については充分注意を払う必要があると思われる。

参 考 文 献

- 1) 若林明子,他:有機リン酸エステル類の環境水中での生分解性(その1),東京都公害研究所年報,1984,119
- 2) 日本規格協会:日本工業規格工場排水試験方法,212(1981)