

(7) 佐賀県における化学物質環境調査(PCN, PCT, 及び低級臭素化炭化水素) について

水質課 岩崎俊満、川副康博、溝上鈴子

1. はじめに

環境庁の化学物質環境調査の一環として、当所では昭和49年度にニッケル・スズ・フッ素・DDT類・フタル酸エステル類を調査し、フタル酸エステル類については現在も追跡調査を行っている。昭和51年度には、PCBの代替品であるポリ塩化ナフタレン(PCN)、ポリ塩化ターフェニル(PCT)と低級臭素化炭化水素(6物質)について市街地からの汚濁寄与が認められる河川

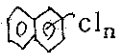
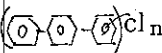
を選定し、水質・底質・及び生物の調査を行った。

2. 調査内容

2-1 環境調査対象物質

PCN, PCT, ブロモメタン, ブロモクロロメタン, 1,2-ジブロモエタン, ブロモホルム, 1,1,2,2-テトラブロモエタンの8物質について調査を行った。その物性及び用途については表1に示す。

表1 調査対象物質の物性及び用途

物質名	分子式	分子量	沸点(°C)	d	用途等
PCN	 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_n$	n = 1~8 1616~4037	-		難燃剤、トランス用絶縁油 (生産) 約1,000トン(1955~71年)
PCT	 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Cl}_n$	n = 1~14 2647~7125	-		電気絶縁体(生産) 90トン(1972年)
ブロモメタン	CH_3Br	94.95	4.5	$d_4^{20} 1.73$	食糧くん蒸剤(生産) 6660トン(1974年)
ブロモエタン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	108.97	38.4	$d_4^{20} 1.45$	有機合成原料、医薬品
ブロモクロロメタン	CH_2BrCl	129.38	69.0	$d_{20}^{20} 1.94$	消火剤(小型消火器)、有機合成中間体
1,2-ジブロモエタン	$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	187.88	131.7	$d_{20}^{20} 2.18$	農薬(EDB剤)ガソリンのアンチノック剤の添加物(掃鉛剤)(生産) 油剤5169kl(1974年)
ブロモホルム	CHBr_3	252.77	150.0	$d_{20}^{20} 2.62$	鎮静剤等
1,1,2,2-テトラブロモエタン	$\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$	345.70	151.0 (54mm Hg)	$d_{20}^{20} 2.96$	溶剤、浮遊選鉱、顕微鏡検査用

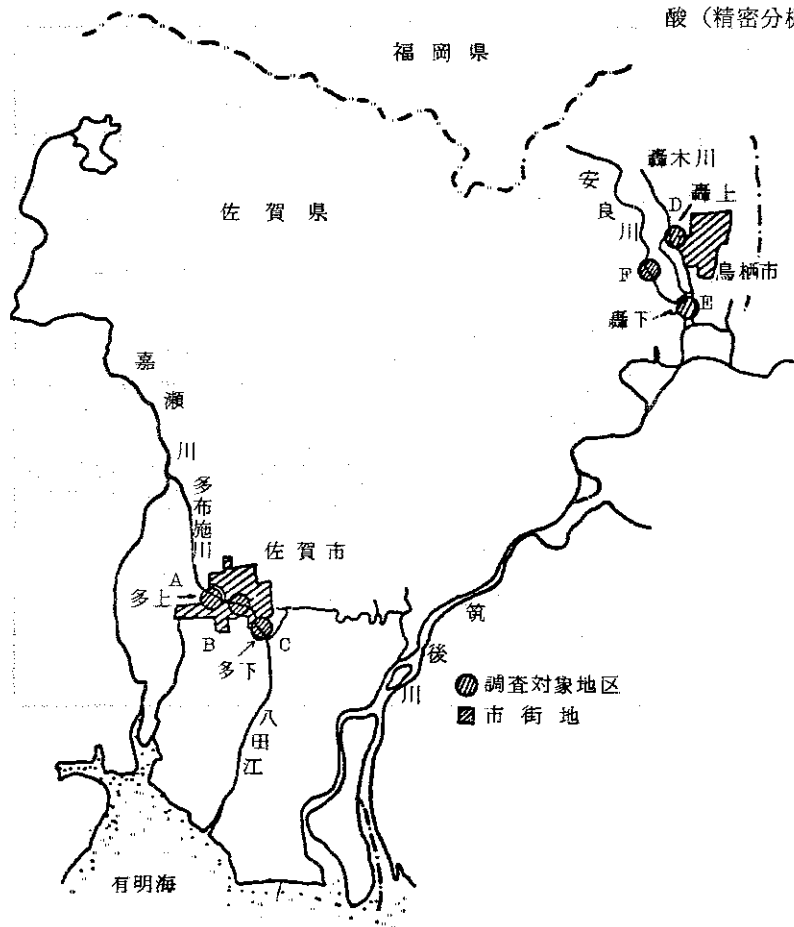
2-2 環境調査対象水域及び対象試料

昭和52年1月～2月の間に試料を採取した。調査地点については表2及び図1にその概略を示す。

表2 調査概要

No	調査河川	水質	底質	生物
A	多布施川 上流	5	2	—
B	“ 中流	—	—	5
C	“ 下流	6	4	—
D	裏木川 上流	5	2	—
E	“ 下流	6	4	—
F	安良川 上流	—	—	5
計		22	12	10

図1. 調査地区概況図



3. 分析方法

3-1 装置

1) ガスクロマトグラフ

島津GC-4BM (ECD Ni⁶³)

2) 改良型精油定量器 (図6)

3) KD濃縮器

4) ジェットサッカーク (冷却水循環用)

3-2 試薬

1) 標準試薬

PCN, PCT, プロモエタン, プロモクロロメタン, 1,2-ジプロモエタン (和光純薬), プロモメタン (帝人化成), プロモホルム, 1,1,2,2-テトラプロモエタン (東京化成), Halowax 1051 (西尾工業)

2) その他試薬

五塩化アンチモン (塩素化用)、塩酸、硫酸 (精密分析用)、ドライアイス、シリコン、フロリジル (Floridin社製 60~80M 130°C 15hrs 活性化)、シリカゲル (ワコーゲル S-1、130°C 18hrs 活性化)、無水硫酸ナトリウム (700°C 4hrs 焼成)、有機溶媒は残留農薬分析用を使用、その他は試薬特級。

3-3 分析操作

PCN及び低級臭素化炭化水素の水質については、全国公害研協議会から示された分析方法 (図2及び4)、PCTについては化学物質環境調査分析方法 (環境庁編) (図3) にそれぞれ準拠した。低級臭素化炭化水素の底質等の分析法については、楠¹⁾、児玉²⁾、森田³⁾、4)らが報告している類似物質の分析法を検討しながら

ら行った。なお、これら化学物質のガスクロマトグラフィにおける定量条件は表3のとおりである。

図2 (PCN)

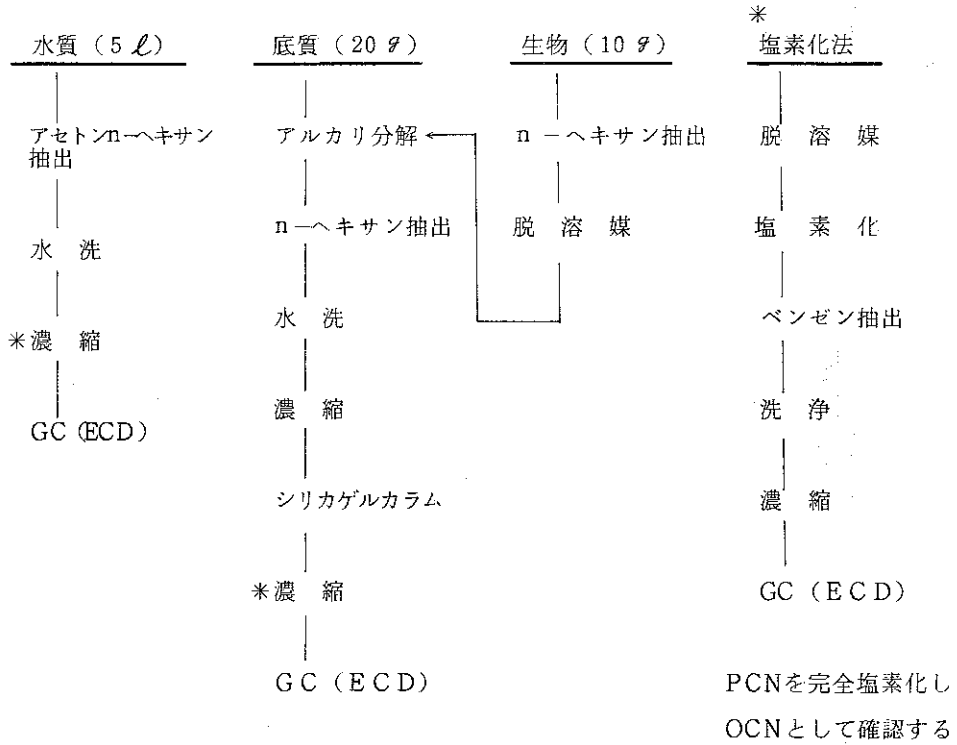


図3 (PCT)

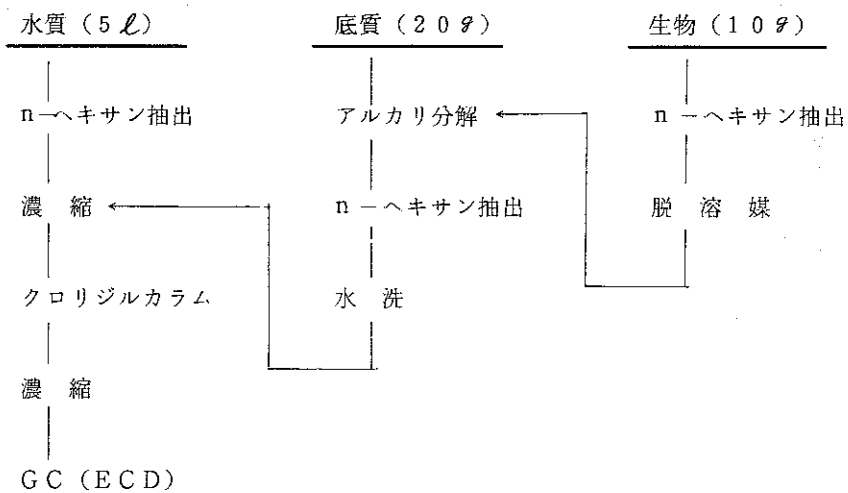
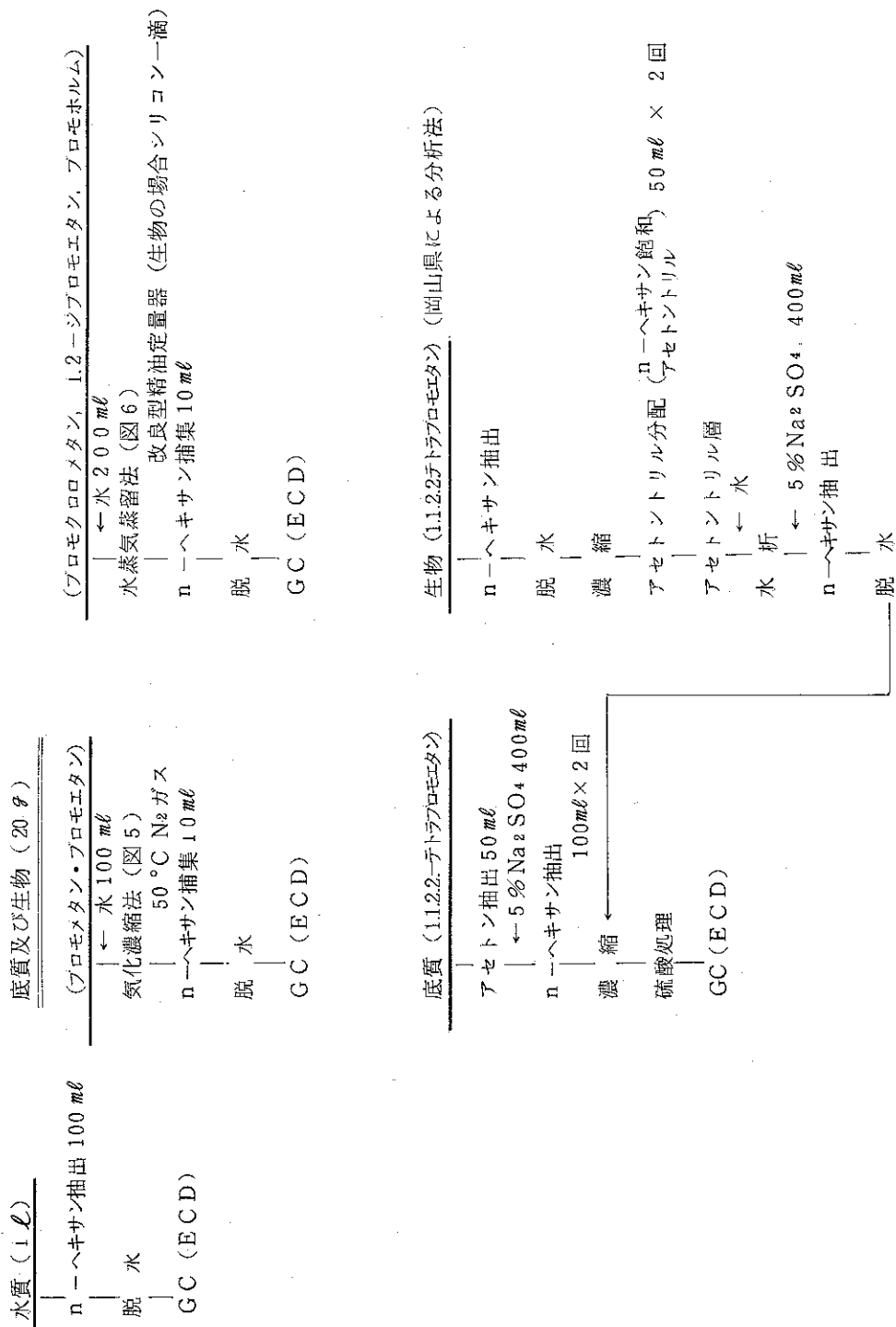


図 4 (低級臭素化炭化水素)



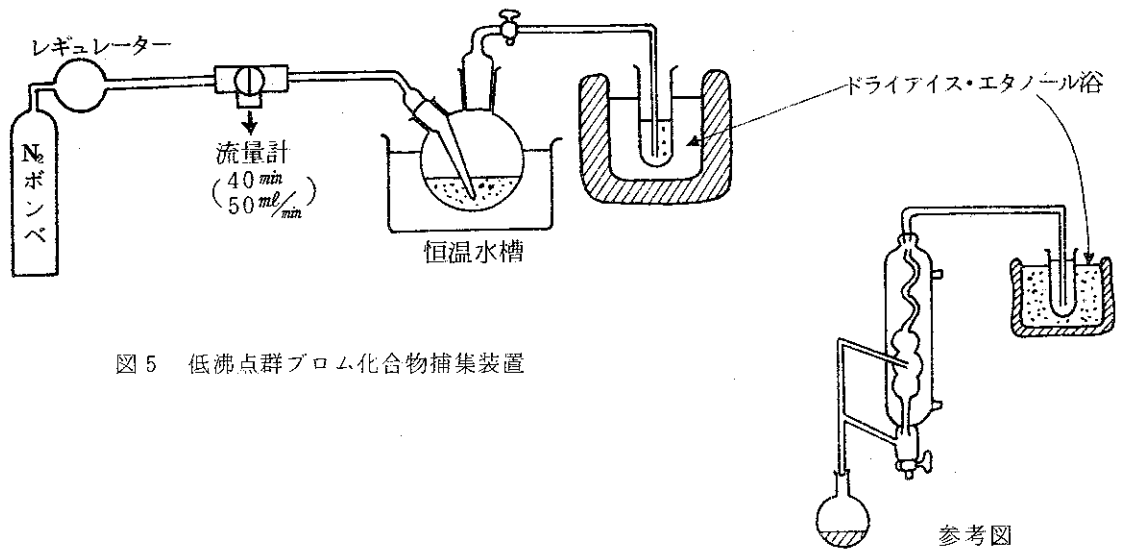


図5 低沸点群ブロム化合物捕集装置

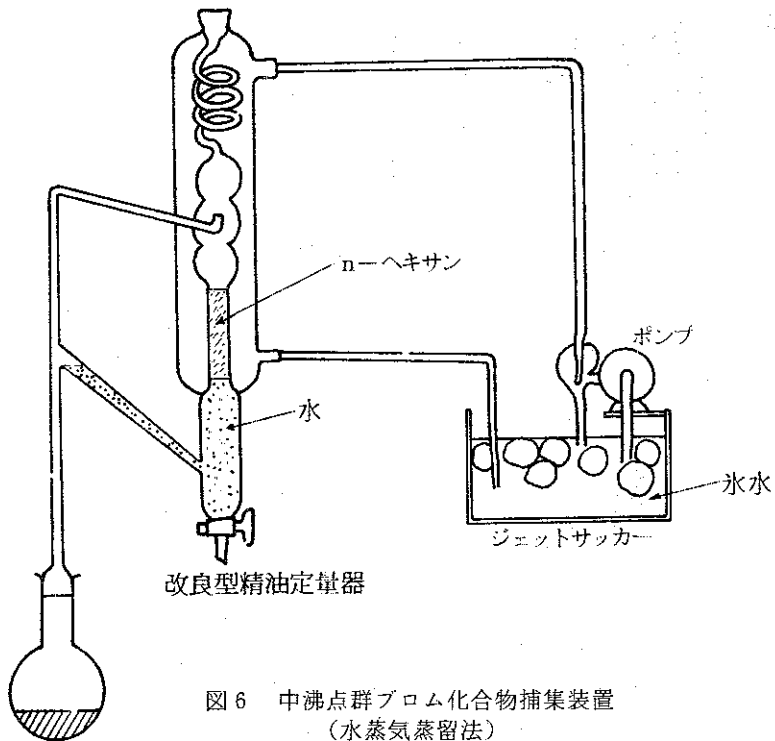


図6 中沸点群ブロム化合物捕集装置
(水蒸気蒸留法)

表3 ガスクロマトグラフィ測定条件

化学物質名	水					質		底		質
	PCN (底質・生物同じ)	PCN 塩素化 (同左)	PCT (同左)	プロモメタン・プロモエタン・プロモクロロメタン・プロモホルム・1,2-ジプロモエタン	1,1,2,2-テトラプロモエタン (底質・生物同じ)	プロモメタン	プロモクロロメタン	プロモホルム	1,2-ジプロモエタン	
長さ	3 × 2.0 <small>mm</small>	3 × 1.5 <small>mm</small>	3 × 1.5 <small>mm</small>	3 × 3.0 <small>mm</small>	3 <small>mm</small> × 2.0 <small>m</small>					
カラム	2%OV-17 クロモソルブ W	2%OV-1 クロモソルブ W	同 左	10%PEG-6000 シマライト 60/80M	15% SF-96 シマライト60/80M	10%PEG 6000 シマライト 60/80M	15%SF96 (1.75m) +10%PEG 6000 (0.25m) シマライト60/80M			
温度 (°C)	190	220	260	120	130	80	80			
検出器 (注入口)	240	260	280	140	200	140	130			
キャリヤガス No.2 (ml/min)		60		30	60	40				
検出感度	Range 3.2×0.01V Sens. 10 ² MΩ Range 16×0.01V . Sens. 10 MΩ									

3-4 分析上の問題点

1) 回収率及び検出下限については表4のとおりである。

表4 回収率と検出下限

検体 化学物質名	回収率 (%)			検出下限		
	水質	底質	生物	水質 $\mu\text{g}/\text{ml}$	底質 $\mu\text{g}/\text{g}$	生物質 $\mu\text{g}/\text{g}$
PCN (OCNとして)	80	58	—	0.00004	0.02	0.02
PCT	93	64	—	0.00004	0.02	0.02
プロモメタン	29	67	67	0.0018	0.024	0.012
プロモエタン	87	98	95	0.16	1.54	0.77
プロモクロロメタン	89	65	69	0.0002	0.02	0.01
1,2-ジプロモエタン	81	88	92	0.075	0.01	0.005
プロモホルム	91	91	88	0.026	0.013	0.0065
1,1,2,2-テトラプロ モエタン	92	51	70	0.0005	0.013	0.0065

検出下限は、検出感度 Range $16 \times 0.01\text{V}$ Sens. $10^2 \text{M}\Omega$ で PCN, PCT, 低級臭素化炭化水素の水質及び底質（生物を含む）のプロモメタン・プロモエタンは $5 \mu\text{l}$ 、その他は $1 \mu\text{l}$ の試料注入でピーク高さが 5mm 以上の場合とし、なお底質については水分含有率 50% として計算した。

2) プロモメタン及びプロモクロロメタンの捕集方法について

プロモメタンの回収率の低下は、沸点が 45°C と低く、且つ図5の捕集部での通気量が原因と思われる。この方法で回収率を上

げるには、 N_2 ガス量と捕集時間を十分考慮する必要がある。又、プロモクロロメタンの回収率の低下は、図6での冷却機能が十分でなく、又水蒸気蒸留速度が問題で参考図の方法でドライアイス・エタノール捕集部に約10%捕集されており、若干の分析方法の改良が必要である。

3) 実験室内の汚染

低沸点化合物の分析では、試薬調整や回収実験等で調査物質による汚染を生ずることがあり、室内の換気及び試薬の保存方法に十分な注意が必要である。

4・調査結果 表5～表7にその調査結果を示す。

表5 水質調査結果

単位 $\mu\text{g}/\text{ml}$

試料 番号	調査地点	調査謝料	採取年月日	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	試料の一般状況	調 査 物							
						PCN	PCT	プロモメタン	プロモエタン	プロクロロ メタン	1,2-ジプロ モエタン	プロモトルム	1,1,2,2-テトラ プロモエタン
1	多布施川 上流,	A1	52.2.8	4.0	色相 透視度 無			<0.0018	<0.16	<0.0002	<0.075	<0.026	<0.0005
2	"	A2	"	"	"			"	"	"	"	"	"
3	"	A3	"	"	"			"	"	"	"	"	"
4	"	A4	"	"	"			"	"	"	"	"	"
5	"	A5	"	"	"			"	"	"	"	"	"
6	多布施川 下流	C1	52.2.8	4.0	微白色 30 $^{\circ}$ ↑			"	"	"	"	"	"
7	"	C2	"	"	"			"	"	"	"	"	"
8	"	C3	"	"	"			"	"	"	"	"	"
9	"	C4	"	"	"			"	"	"	"	"	"
10	"	C5	"	"	"			"	"	"	"	"	"
11	豊木川上流	D1	52.2.7	9.5	微茶色 6 $^{\circ}$			"	"	"	"	"	"
12	"	D2	"	"	"			"	"	"	"	"	"
13	"	D3	"	"	" 10 $^{\circ}$			"	"	"	"	"	"
14	"	D4	"	9.0	"			"	"	"	"	"	"
15	"	D5	"	"	"			"	"	"	"	"	"
16	豊木川下流	E1	52.2.7	"	微白色 30 $^{\circ}$ ↑			"	"	"	"	"	"
17	"	E2	"	9.5	"			"	"	"	"	"	"
18	"	E3	"	9.0	"			"	"	"	"	"	"
19	"	E4	"	8.5	"			"	"	"	"	"	"
20	"	E5	"	"	"			"	"	"	"	"	"
21	"	C6	52.1.6	6.2	透視度 30 $^{\circ}$ 以上	<0.00004	<0.00004						
22	豊木川下流	E6	"	8.2	" 25 $^{\circ}$	"	"						
検 出 数						0/2	0/2	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

表 6 底質調査結果

単位 $\mu\text{g/g}$

試料 番号	調査 地点	調査 試料	採取 年月日	水深 (m)	試料の 一般状況	調			査			物			質	水分含有率 (%)
						PCN	PCT	プロモメ タン	プロモエ タン	プロモクロ ロメタン	1,2-ジプロ モエタン	プロモホ ルム	1,1,2,2-テトラ プロモエタン			
1	多布施川 上流	A1	52.2.8	0.60	砂質, 臭少, 黄 茶色, しじみ	< 0.024	< 0.020	< 1.54	< 0.020	< 0.010	< 0.013	< 0.013	< 0.013	34		
2	"	A2	"	0.95	粘土質, 木片, 灰黒色, どぶ臭	"	"	"	"	"	"	"	"	61		
3	多布施川 下流	C1	"	0.45	黒色, どぶ臭	"	"	"	"	"	"	"	"	65		
4	"	C2	"	0.58	粘土質 黒色, どぶ臭	"	"	"	"	"	"	"	"	55		
5	"	C3	"	0.40	粘土質 灰黒色, どぶ臭	"	"	"	"	"	"	"	"	55		
6	粟木川 上流	D1	52.2.7	0.25	粘土質, 砂 灰茶色, どぶ臭	"	"	"	"	"	"	"	"	40		
7	"	D2	"	0.30	粘土質, 草小石 灰黒色, どぶ臭	"	"	"	"	"	"	"	"	44		
8	粟木川 下流	E1	"	0.20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	31		
9	"	E2	"	0.50	"	"	"	"	"	"	"	"	"	51		
10	"	E3	"	0.45	"	"	"	"	"	"	"	"	"	54		
11	多布施川 下流	C4	52.1.6	0.50	泥質, どぶ臭 灰黒色	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02	48		
12	粟木川 下流	E4	"	0.90	砂泥, どぶ臭 灰黒色	"	"	"	"	"	"	"	"	24		
検出数						0/2	0/2	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10			

表 7 生物質調査結果

単位 $\mu\text{g/g}$

試料 番号	調査 地点	調査 試料	採取 年月日	標 準 和 名	体長(cm) 及 び体重(g)	調 査 物 質							
						PCN	PCT	プロモメ タン	プロモエ タン	プロモクロ ロメタン	1.2-ジプロ モエタン	プロモホ ルム	1,2,2,2-テトラ プロモエタン
1	多布施川	B1	52.2.9	ウグイ	13~6.5cm 29~2.5g	32匹	<0.012	<0.77	<0.010	<0.0050	<0.0065	<0.0065	
2	"	B2	"	ヤリタナゴ	8~4.5cm 10~1.5g	40匹	"	"	"	"	"	"	
3	"	B3	"	ハヤ	11~8cm 17~5.5g	44匹	"	"	"	"	"	"	
4	"	B4	"	"	8~6.5cm 6.5~3g	74匹	"	"	"	"	"	"	
5	"	B5	"	フナ	10.5~5.5cm 24~3g	25匹	"	"	"	"	"	"	
6	安良川	F1	"	"	20cm 157g	1匹	"	"	"	"	"	"	
7	"	F2	"	"	15cm 64~60g	2匹	"	"	"	"	"	"	
8	"	F3	"	"	14~13cm 50~40g	3匹	"	"	"	"	"	"	
9	"	F4	"	"	12~9cm 29~15g	10匹	"	"	"	"	"	"	
10	"	F5	"	ハヤ	11~6cm 16~2g	42匹	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	
検 出 数							0/2	0/2	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10

5. 考 察

今回の調査では、検出下限を水質のうちPCN, PCT, プロモメタン, プロモクロロメタン, 1,1,2,2-テトラプロモエタンについては、ppbレベルで、底質・生物についてもppm以下で分析を行ったが、結果は全て検出下限以下であった。

本県ではプロモメタンはタバコ用土壌くん蒸剤

又、1,2-ジプロモエタンは松くい虫防除用で使用されており、検出はされなかったが、今後も各種の用途に使用されている化学物質については、機会あるごとにスクリーニングテストを進めていく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 楠 憲一 ; 全国公害研究会誌 Vol. 1, No. 1 53 (1977)
- 2) 児玉剛則 ; 公害と対策 Vol. 12, No. 1 38 (1976)
- 3) 森田晶敏 ; 都衛研年報 25, 393 (1974)
- 4) " ; " 25, 399 (1974)
- 5) 佐藤静雄 ; 環 境 研 究 15, 36 (1977)
- 6) 今村 清 ; " 15, 74 (1977)
- 7) 昭和50年度化学物質環境調査分析方法 (環境庁編)
- 8) 堀口 博 ; 公害と危険毒 有機編