

## 2. 水 質 課

### (1) 佐賀県下のフタル酸エステル調査

水質課 溝上鈴子・原崎孝子

#### 1. はじめに

PCBにつぐ新しい環境汚染物質として、フタル酸エステル類(以下PAEと略記する)が注目されている。<sup>(1)</sup> PAEは広範な使用形態をみておりなかでもプラスチック(主にポリ塩化ビニール)の可塑剤として、多量に使用されている。今日、日常生活の中で頻繁に用いられているプラスチック製品等から、PAEが環境中へ移行することは予測されることであり、すでに環境中におけるPAEの調査結果も、児玉、<sup>(2)</sup> 森田ら<sup>(3)</sup>によって報告されている。また、昭和49年度に環境庁が実施した「化学物質環境調査研究」の結果によるとPAEは、低濃度ではあるが、広範囲に存在していることが明らかにされた。

本県も、その調査対象河川として、松浦川の実態調査を行った。さらに昭和51年1月から6月までの期間において、佐賀市内河川、有明海、製紙工場の水質等について調査を行ったので、報告する。

#### 2. 装置および試薬

##### 2・1 装置

PAEの定量には島津GC-4BM(ECD)を使用し、測定条件はつぎのとおりである。  
 Column ①OV-225 2% on Chromosorb W (80~100)  
 Column ②OV-17 2% on Chromosorb W (80~100)  
 Injection Temp ①②とも 240°C  
 Column Temp ①②とも 190°C  
 Detector Temp ①②とも 240°C  
 Carrier gass N<sub>2</sub> 50ml/min

##### 2・2 試薬

- (1) n-ヘキサン：残農用を濃硫酸で洗浄後蒸留(6.9~70°C)して使用した。
- (2) その他使用した試薬は、特級または残農用を使用した。

#### 3. 分析方法

環境庁「昭和49年度 化学物質調査分析方法」に準じて行った。(図1)

図1

| 水質(5ℓ)   | 底質(100g) | 魚類(20g)  |
|----------|----------|----------|
| n-ヘキサン抽出 | アセトン抽出   | 脱 水      |
| 濃 縮      | n-ヘキサン抽出 | n-ヘキサン抽出 |
| 硫酸処理     | 濃 縮      | 濃 縮      |
| GC定量     | 硫酸処理     | フロリシラカラム |
|          | GC定量     | 濃 縮      |
|          |          | 硫酸処理     |
|          |          | アルカリ処理   |
|          |          | GC定量     |

## 4. 調査方法

松浦川、佐賀市内河川、有明海の水質等の採取地点を図2に示す。

水質は表層水、底質は表層～10cmの深さについて調査を行った。

## 5. 調査結果

### 5.1 松浦川

50年1月～4月に採取した松浦川の水質、底質、魚類、雨水の測定結果を表1に示す。

表1 松浦川におけるフタル酸エステル

| 調査物質                    | 水 質 (ppb) |             |             |     | 底 質 (ppm dry) |               |               |               |
|-------------------------|-----------|-------------|-------------|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                         | 上流域       | 中流域         | 下流域         | 海 域 | 上流域           | 中流域           | 下流域           | 海 域           |
| フタル酸ジエチル<br>ヘキシル (DEHP) | N d       | N d         | N d         | N d | N d           | N d           | N d           | N d           |
| フタル酸ジブチル<br>(DBP)       | N d       | N d         | N d         | N d | N d           | N d           | N d           | N d           |
| フタル酸ジイソブチル<br>(DiBP)    | N d       | 0.2<br>～0.5 | 0.4<br>～0.6 | N d | 0.16<br>～0.39 | 0.64<br>～1.42 | 0.67<br>～1.20 | 0.88<br>～2.01 |

水質 Nd: DEHP 2 ppb 以下 底質 Nd: DEHP 0.20 ppm 以下  
DBP 4 ppb 以下, DiBP 0.08 ppb 以下 DBP 0.28 ppm 以下 DiBP 0.06 ppm 以下

| 魚 類 (ppm dry) |              |              |     | 雨 水 (ppb) |     |     |
|---------------|--------------|--------------|-----|-----------|-----|-----|
| 上流域           | 中流域          | 下流域          | 海 域 | 上流域       | 中流域 | 海 域 |
| N d           | N d          | N d          | N d | N d       | N d | N d |
| N d           | N d<br>～1.63 | N d<br>～1.95 | N d | N d       | N d | N d |
| N d           | N d          | N d          | N d | N d       | N d | N d |

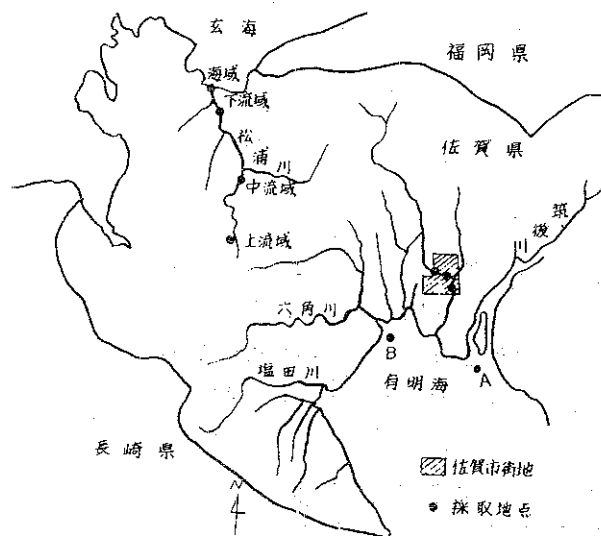
魚類 Nd: DEHP 10 ppm 以下  
DBP 0.87 ppm 以下, DiBP 0.07 ppm 以下

PAE分析上の難点として、使用する試薬、ガラス器具等の汚染によるブランク値が大きくなること上げられる。この調査の際、残農用n-ヘキサンをそのまま使用したため、特にDBPのブランク値が大きくなり、検出感度が悪くなった。

また、調査物質6種のうち、フタル酸ジ-*i*-ヘブチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジ-*i*-デシルは特にGCの検出感度が悪く、検出することはできなかった。

松浦川におけるPAEは水質でDiBP Nd

図2



~06ppb 平均値02ppb, 底質でDiBP 0.16~201ppm 平均値083ppmであり、特に底質は上流から海域になるにしたがって濃度が高くなっている。なおDEHP, DBPは水質底質ともにNdであった。また、全国の調査結果では、水質DiBPNd~36ppb底質Nd~37ppmである。魚類では、フナ、ハヤ等20検体のうち、4検体からDBPが1.28~1.95ppmの範囲で検出され、平均値1.55ppmであり、(検出率20%) これは全国レベルのNd~20ppm 検出率37%に比べて、検出率においては下回っている。

### 5・2 佐賀市内河川および有明海

松浦川は上流から下流まですべて環境基準A類型に指定されている河川である。

これに対し、平坦部の佐賀市内の網目状に流れている中小の河川は、流量も少なく、生活排水、事業所排水等が流入している。表2表3にPAE調査の結果を示す。また有明海沿岸のうち、流入河川の影響を受けていると思われる筑後川地先、六角川地先についても同様に調査した。

表2 佐賀市内河川水および有明海水中のフタル酸エステル

| 調査項目<br>調査地点名 | 採取<br>年月日 | BOD<br>ppm | COD<br>ppm | NH <sub>3</sub> -N<br>ppm | To-N<br>ppm | PO <sub>4</sub> -P<br>ppm | DEHP<br>ppb | DBP<br>ppb | DiBP<br>ppb | PCB<br>ppb |
|---------------|-----------|------------|------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 神野上水<br>取水口   | 51.1.12   | 17         | 0.9        | 0.02                      | 0.41        | 0.02                      | Nd          | Nd         | Nd          | Nd         |
|               | 51.2.12   | 2.3        | 2.0        | 0.02                      | 0.42        | 0.03                      | Nd          | 0.9        | Nd          | —          |
| 枝吉<br>サイホン    | 51.1.12   | 10.1       | 9.5        | 1.32                      | 2.55        | 0.32                      | Nd          | 0.8        | Nd          | Nd         |
|               | 51.2.12   | 13.1       | 11.4       | 1.65                      | 2.59        | 0.44                      | 1.7         | 3.5        | Nd          | —          |
| 循誘小<br>北水路    | 51.1.12   | 15.7       | 13.3       | 1.03                      | 2.38        | 0.30                      | Nd          | 1.9        | Nd          | Nd         |
|               | 51.2.12   | 18.3       | 14.1       | 1.29                      | 2.86        | 0.49                      | 1.6         | 3.7        | Nd          | —          |
| 有明海A          | 51.2.23   | —          | 2.1        | 0.39                      | 1.35        | 0.06                      | Nd          | 6.3        | Nd          | Nd         |
|               | 51.3.25   | —          | 1.7        | 0.14                      | 1.30        | 0.04                      | Nd          | 3.1        | Nd          | —          |
| 有明海B          | 51.2.23   | —          | 2.6        | 0.12                      | 1.11        | 0.04                      | Nd          | 4.8        | Nd          | Nd         |
|               | 51.3.25   | —          | 2.3        | 0.03                      | 0.41        | 0.01                      | Nd          | 3.7        | Nd          | —          |

但し、有明海はアルカリ性COD値 Nd: DEHP 1ppb以下, DBP0.2ppb以下  
DiBP0.2ppb以下, PCB 0.5ppb以下

表3 佐賀市内河川底質および有明海底質中のフタル酸エステル

| 調査項目<br>調査地点名 | 採取年月日   | 水分含<br>有率% | 強熱<br>減量% | To-N<br>ppm | DEHP<br>ppm | DBP<br>ppm | DiBP<br>ppm | PCB<br>ppm |
|---------------|---------|------------|-----------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|
| 神野上水取水口       | 51.1.12 | 2.1        | 1         | 1.20        | Nd          | 0.66       | Nd          | Nd         |
|               | 51.2.12 | 1.8        | 1         | 6.6         | Nd          | 0.82       | Nd          | —          |
| 枝吉サイホン        | 51.1.12 | 5.0        | 8         | 20.10       | 3.73        | 1.43       | Nd          | 0.05       |
|               | 51.2.12 | 7.6        | 1.4       | 4.420       | 1.59        | 0.41       | Nd          | —          |
| 循誘小北水路        | 51.1.12 | 7.5        | 1.8       | 4.840       | 1.29        | 2.55       | Nd          | 1.47       |
|               | 51.2.12 | 7.2        | 1.6       | 3.994       | 1.96        | 0.78       | Nd          | —          |
| 有明海A          | 51.2.23 | 5.6        | 9         | 6.26        | Nd          | 1.52       | Nd          | 0.06       |
|               | 51.3.25 | 5.6        | 1.0       | 1.175       | Nd          | 1.22       | Nd          | —          |
| 有明海B          | 51.2.23 | 4.3        | 8         | 1.272       | Nd          | 1.13       | Nd          | 0.01       |
|               | 51.3.25 | 4.4        | 9         | 9.80        | Nd          | 0.67       | Nd          | —          |

Nd: DEHP0.1ppm以下, DBP0.02ppm以下, DiBP0.02ppm以下, PCB0.01ppm以下

表2に示すように、比較的有機物負荷の少ない神野上水取水口ほかすべての地点でDBPが検出され(Nd~63ppb, 平均値29ppb) 市内排水の影響を受けている枝吉サイホン, 循誘小北の地点では、DEHP(1.7ppb)も検出された。

PAEは、今や環境中に広く分布していると思われる。また表3に示すように、PAEは底質中にも存在し、松浦川と比較して、DiBPは検出されなかったが、DBPはすべての地点で(0.66~2.55ppm, 平均値1.12ppm), DEHPは2地点で検出された。(1.59~1.29ppm, 平均値5.05ppm)

### 5・3 製紙工場排水

PAEは、主にプラスチック製品の可塑剤として使用されるほか、顔料、ラッカーの製造、染

料用の混和用、香料の保留剤、接着剤、殺虫剤の製造、印刷インキ、安全ガラス等やPCBの代替品としてノーカーボン紙の溶媒にも使用されている。<sup>(1)</sup>そのため、PAEは各種の工場排水中に検出されるであろう。

今回、製紙工場排水について調査を行った。表4に示すように、河川水に比べて10倍程度のDBPが検出された。

(DBP3.8~7.48ppb平均値3.23ppb) また排水口直下の底質中のPAEは、DEHP(0.11~7.21ppm平均値2.85ppm)、DBP(0.56~4.00ppm平均値1.98ppm)が検出され、市内河川底質と同程度またはやや高めであった。

表-4 製紙工場排水および排水口直下底質中のフタル酸エステル

| 調査項目<br>工場 | 採取<br>年月日 | 排 水     |         |        |          |         |          | 排水口直下底質 |        |          |         |          |
|------------|-----------|---------|---------|--------|----------|---------|----------|---------|--------|----------|---------|----------|
|            |           | BOD ppm | COD ppm | SS ppm | DEHP ppb | DBP ppb | DiBP ppb | 水分含有率 % | 強熱減量 % | DEHP ppm | DBP ppm | DiBP ppm |
| A          | 51.4.1    | 70.4    | 81.0    | 41.5   | Nd       | 2.6.6   | Nd       | 72      | 14     | 7.21     | 0.56    | Nd       |
|            | 51.5.13   | 29.6    | 30.7    | 13.6   | Nd       | 7.4.8   | Nd       | 75      | 16     | 2.70     | 1.07    | Nd       |
| B          | 51.4.1    | 49.0    | 61.6    | 40.3   | Nd       | 3.3.2   | Nd       | 74      | 22     | 4.76     | 0.75    | Nd       |
|            | 51.5.13   | 100.4   | 126.3   | 68.8   | Nd       | 3.4.6   | Nd       | 44      | 8      | 0.11     | 2.75    | Nd       |
| C          | 51.4.1    |         |         |        |          |         |          | 66      | 12     | 1.28     | 4.00    | Nd       |
|            | 51.6.21   | 4.3     | 5.0     | 17.6   | Nd       | 3.8     | Nd       | 42      | 4      | 1.04     | 2.77    | Nd       |
| D          | 51.6.21   | 41.1    | 77.0    | 118.8  | 1.4      | 20.9    | Nd       |         |        |          |         |          |

## 6. ま と め

松浦川、佐賀市内河川、有明海調査の結果、PAEが検出され、低濃度ではあるが、広範囲に分布していることが明らかとなった。その濃度は、全国レベルと比較して、同程度であるとおもわれ

るが、今後も定期的に調査を行い、環境汚染実態を把握する必要がある。

また、製紙工場排水中からもPAEが検出されており、他の業種の工場排水についても調査を要するであろう。

## 参 考 文 献

- (1) 片瀬隆雄、半谷高久：用水と廃水 14(12), 3-24(1972)
- (2) 児玉剛則ら：公害と対策 11(3), 79-83(1975)
- (3) 森田昌敏ら：東京都衛生研究所年報 24, 1972