

有害化学物質の水と底質中濃度の関係

広島大学工学部 ○学生会員 大西英一
 広島大学工学部 学生会員 嶋津治希
 広島大学工学部 正会員 福島武彦
 広島大学工学部 正会員 尾崎則篤
 国立環境研究所 正会員 中杉修身

1. はじめに

20世紀に入り数万種にのぼる有用な化学物質が開発され社会の発展に寄与してきたが、その反面、四大公害病に代表されるように、用途を誤ると人の健康や生態系に悪影響を及ぼすことがある。また、最近では環境問題はダイオキシン問題や環境ホルモン問題など複雑化、多様化しており、これらに対して適切な削減対策を取らなければならない。その為には化学物質の各環境相中での濃度関係を把握することが重要である。そこで本研究は環境庁が作成した有害化学物質のデータベースより水、底質中での濃度の関係を解析し、水環境中での動態に関して考察することを目的とする。

2. 解析方法

対象とした物質は、「化学物質と環境」の化学物質環境調査、水質・底質モニタリング、指定化学物質等検討調査の1989～1997年度のデータから水質・底質共に検出頻度の高いものである。表1に対象物質と物性値を示す。これから水質濃度、底質濃度間の統計解析を行った。また、強熱減量を用いて底質有機物当たり濃度を求め、これとの関係も解析した。さらに、底質有機物当たり濃度/水質濃度比と物性値との間での相互の関係等について考察を行った。

表1 対象13物質とその代表的な物性値

物質名	分子式	分子量	logKow	Sw[mol/l:25℃]
アセトニトリル	CH ₃ CN	41.05	-0.34	*
アニリン	C ₆ H ₇ N	93.13	0.90	0.387
エタノールアミン	C ₂ H ₇ ON	61.08	-1.31	4.026
1,4-ジオキサン	C ₄ H ₈ O ₂	88.11	-0.27	*
o-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	3.38	0.00106
m-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	3.60	0.000748
p-ジクロロベンゼン	C ₆ H ₄ Cl ₂	147.00	3.52	0.000592
ビスフェノールA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.3	3.32	0.000526
フェノール	C ₆ H ₆ O	94.11	1.46	0.924
2-メチルピリジン	C ₆ H ₇ N	93.13	1.11	0.107
メラミン	C ₃ H ₆ N ₆	126.1	-1.37	0.0257
リン酸トリス(2-クロロエチル)	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P	285.5	1.44	0.0291
リン酸トリアチル	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	266.3	2.91	0.0225

※: 水溶解度が非常に大きく数値として得られなかった

logKow: オクタノール/水分分配係数

3. 結果および考察

日本全国における関係

水質濃度と底質濃度の関係の一例として図1にリン酸トリス(2-クロロエチル)(以下、TCEP)、1,4-ジオキサンの結果を示す。TCEPの様に全体的には正の相関

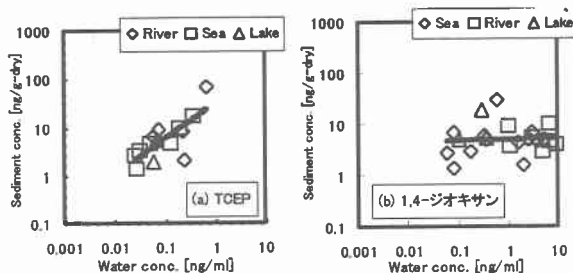


図1 有害化学物質の水質濃度-底質濃度関係

を示した物質が多かった。また、回帰式の傾きについて見ると、多くの物質で正の傾きとなったが、1,4-ジオキサンのようにほぼ0となった物質もあった。後者のような物質は水溶解度が高く、水中での形態が一樣ではなく、水環境条件や底質の性状に吸着挙動が依存しているためにこのような傾向を示したと考えられる。

調査地点別における関係

複数年度の調査結果がある4物質(ジクロロベンゼン[※]、1,4-ジオキサン)について年度プロットしたものの一例を図2に示す。調査地点別の特徴として、(1)水質濃度、底質濃度ともに変動の幅は小さい、(2)水質濃度に対して底質濃度の変動が小さい、という地点が多かった。また、調査地点ごとにデータが集まっていた、水域として見ると階段状の分布をしていることがよく見られた。これには各調査地点への物質の排

図2 調査地点別の水質-底質濃度関係

出量等が大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

物性値と底質有機物当たり濃度／水質濃度比

物性値と対象物質の底質有機物当たり濃度と水質濃度の比(以下、 $\log K'_{om}$)の間に一定の関係を見出せば、今回対象とした物質以外でも水系での分配や挙動の予測が可能となる。Schwarzenbach¹⁾らは様々な底質での平衡吸着実験により、水系における化学物質の有機物当たり濃度と水質濃度の比(K_{om})とオクタノール／水分配係数($\log K_{ow}$)及び水溶解度(S_w : mol/l)の間に以下の式を提案している。

$$\log K_{om} = 0.82 \log K_{ow} + 0.14 \quad (1)$$

$$\log K_{om} = -0.75 \log S_w + 0.44 \quad (2)$$

図3に $\log K_{ow}$ と $\log K'_{om}$ の関係を示す。図中のプロットが各物質の中央値、範囲は25%-75%値である。この図から明らか

に、 $\log K_{ow}$ が2より大きい物質では(1)式と中央値の差は1オーダー程度であるが、 $\log K_{ow}$ が2より小さい物質では2～5オーダーの差が開いている。なお、調査地点別における関係

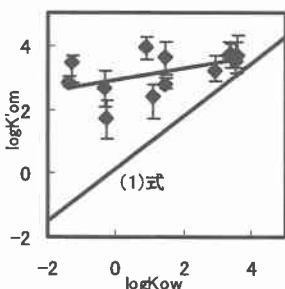


図3 $\log K_{ow}$ と $\log K'_{om}$ の関係

についても、多くの河川において上述と同じような結果となっていた。また、 $\log K'_{om}$ と $\log S_w$ の関係も親水性物質において実測値が(2)式よりも大きくなっていた。これらの原因として、(a)底質中の無機物への吸着、(b)底質表面イオンへのイオン吸着、(c)底質表面反応基への化学吸着、(d)底質における他物質からの副生成、(e)底質内部の有機物による濃縮、(f)水中のコロイドへの吸着、(g)水相での分解の速さ、(h)大気、生物等への移行などが考えられる。

底質中の無機物への吸着について

初めに、水域ごとでの強熱減量の範囲(プロット：中央値、範囲：25-75%値)を図4に示す。この図より河川底質では特に有機物含量の多いものから少ないものまで様々な状態で存在することがわかる。図5に水質濃度を各物質ごとに中央値を選んで、それに対応する河川底質濃度

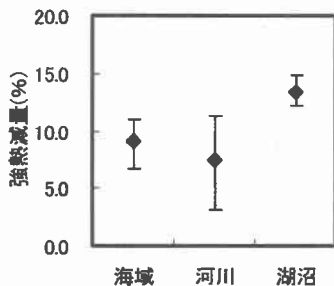


図4 水域ごとでの強熱減量の分布

と海域底質濃度を比較した。縦軸に求めた海域濃度と河川濃度の比を示し、底質全体当たりと底質有機物当たりとを比較する。底質全体当たりを見ると、親水性物質では比はほぼ「1」であるが、疎水性物質では海域底質の方が大きくなっている。これは、図4に示したように有機物含量が河川底質に比べて大き

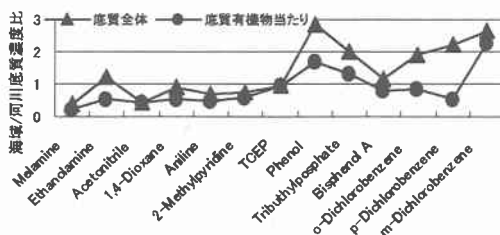


図5 同じ水質濃度を用いた場合の海域／河川濃度比 (左から、 $\log K_{ow}$ の小さい順)

い(つまり無機物含量が小さい)ことが原因である。また、底質有機物当たりでは、疎水性物質では比は「1」に近いが親水性物質では比が「0.5」以下のものもあり、河川底質の方が大きくなっている。この原因は、図4から、河川底質では有機物含量が小さい為に見かけ上の濃度が濃くなるので海域／河川濃度比が低くなっていると考えられる。このことは親水性物質では有機物以外のもの、つまり有害化学物質の無機物への吸着が有機物への吸着以外に存在するものと考察できる。

4. 結論

- 1) 水質濃度と底質濃度の関係を調べた結果、全体的に正の相関及び正の傾きが得られた。親水性物質で弱い相関及び傾きがほぼ0となったのは、親水性物質の吸着挙動が大きな要因であると考えられる。
- 2) $\log K_{ow}$ と $\log K'_{om}$ の関係から有害化学物質の水と底質間の分配挙動を考察した結果、親水性物質について予測値より実測値の方が2～5オーダー大きかった。これには様々な要因が考えられる。
- 3) 河川底質濃度と海域底質濃度を比較した結果、親水性物質において有機物以外のもの、つまり無機物への吸着が存在することではないかと考えられた。

5. 参考文献

- (1) R.P.Schwarzenbach, *et al.* (1993) Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons