<ノー ト>

環境汚染指標としての全有機ハロゲンの ビフェニルナトリウムを用いる定量法

Sodium biphenyl method for determination
of total organic halides as water pollution index

森 下 有 輝*   堀 実 代 子*   梶 川 正 勝*
Yuki MORISHITA   Miyoko HORI   Masakatu KAJIKAWA
寺 尾 宏*   南 部 敏 博*   今 井 準 三*
Hiroshi TERAOKA   Toshihiro NAMBU   Junzo IMAI

1. はじめに

水中の有機ハロゲン化合物には水処理によって生成するトリハロメタン等のほか、産業、農業、都市排水に由来する、いわゆる環境汚染物質があり、米国におけるEPAの調査によれば、これら有機合成ハロゲン化合物が数多く見出されている¹⁾²⁾。我国でも米国の結果を参考にして実施された地下水汚染実態調査³⁾で、トリクロロエチレン等低沸点有機塩素化合物による汚染が確認され、トリクロロエチレン等3物質の暫定基準(トリクロロエチレン等の排出に係る暫定指導指針、昭59.8.22環境庁)が設けられるに至っている。EPAが示している工業化成品、農薬、多環芳香族炭化水素等、産業汚染指標化学物質⁴⁾はその大半が有機ハロゲン化合物であり、我国でも今後、低沸点化合物以外の有機ハロゲン化合物による環境汚染の実態把握が必要であろう。しかしながら、個々の化学物質の測定を常時行っていくことは困難であり、それに先立って、環境汚染指標としての全有機ハロゲン化合物(TOX)の測定が有効である。

現在行われている水試料中 TOX の測定は、活性炭吸着→燃焼分解→イオン測定による操作によっている⁴⁾⁵⁾。しかし、分解機器が特殊であり、簡易な試験法ではないので一般化されていない。有機溶媒を用いる液々抽出は、その簡易性から環境モニタリングに適した手法であるが、高分子、特に極性が高いハロゲン化合物に対して抽出率が良くない欠点を有する。しかし、EPAの示している汚染指標化合物を対象範囲と考えるなら

ば、液々抽出法は十分に対応可能な手法と思われる。

ビフェニルナトリウムは有機ハロゲン化合物の分解剤としては、取扱いが極めて容易であり、その有効性が報告されている⁶⁾⁷⁾⁸⁾。我々は、TOX 測定における分解法として、このビフェニルナトリウムを用いる簡易迅速な方法の検討を行ったので報告する。

2. 方 法

試料水400mlを分液ロートにとり、硝酸(1+1)を用いて酸性にし、ヘキサン+イソプロピルエーテル(1+1)16mlを正確に加える。3分間振とう後、溶媒層を分離、硝酸(1+15)10mlで洗浄する。溶媒層を無水硫酸ナトリウムを用い脱水し、その8mlを10ml共栓試験管(全容量13~4ml)にとり、ビフェニルナトリウム(同仁化学)1mlを加え振とうする。この時、緑色を呈しない場合はビフェニルナトリウムを追加する。数分間静置した後、硝酸(1+15)2.5mlを正確に加え、残っているビフェニルナトリウムを分解する。激しい反応が終ってから振とうし、ハロゲンイオンを水層に移す。分離した溶媒層をアスピレータに連結したパスツールピペットで吸引除去する。水層はヘキサン+イソプロピルエーテル(1+1)4mlで洗浄、溶媒層を同様に除去する。この水層中のハロゲンイオンをチオシアン酸水銀吸光度法(JIS・K0101-1979)により塩素イオンとして定量する。

* 岐阜県衛生研究所 〒500 岐阜市野一色4丁目6-3, Gifu Prefectural Institute of Public Health, Noishiki 4, Gifu 500

3. 結果および考察

3.1 ビフェニルナトリウムによる有機ハロゲン化合物の分解

市販試薬を用いて有機塩素化合物のヘキサン+インプロピルエーテル溶液40, 200, 800 μ g/8mlを調整し、ビフェニルナトリウムで分解、塩素イオンを測定した結果をTable 1に示す。低沸点化合物をはじめとしてPCBにいたるまで、ビフェニルナトリウムは有機ハロゲン化合物の分解剤として有効であった。さらに分解回収の再現性をクロロホルム、四塩化炭素および市販低沸点有機ハロゲン化合物の混合標準液を用いて検討した結果、3%程度の誤差範囲で良好な回収率を得ることができた(Table 2)。

ビフェニルナトリウムの使用量については、0.5~3 mlの間で回収率に差はなく、通常1 mlで分解することができた。また、使用する共栓試験管の上部空間が大きいときは、窒素ガスで置換してからビフェニルナトリウムを加えると追加の必要はなかった。

ふっ素化合物等他のハロゲン化合物については検討を行わなかったが、Venkateswarlu⁹⁾は生体中ふっ素化合物の定量を報告している。

Table 1 Recovery of chloride in organic chloride compounds by the sodium biphenyl method (% recovery)

compound	sample size μ g Cl		
	40	200	800
p, p'-DDE	100.5	102.6	100.0
pentachlorophenol	102.5	102.8	98.8
PCB-octa	97.5	99.6	100.7
trichloroethylene	98.0	103.0	100.3
tetrachloroethylene	102.0	100.4	101.0
tetrachloromethane	96.4	96.5	97.7
trichloromethane	97.7	95.3	96.3
trichlorobenzene	100.8	97.5	97.8
dichlorophenol	100.5	103.0	97.2

Table 2 Recovery of chloride in organic halides by the sodium biphenyl method

	μ g Cl		% recovery		mean $\pm$ SD		
CHCl ₃	265	98.2	100.3	104.5	96.2	97.2	99.3 $\pm$ 3.3
CCl ₄	294	98.0	97.0	97.0	98.9	100.8	98.3 $\pm$ 1.6
organohalides standard*	19.87	98.1	95.6	100.7	103.2	103.2	100.2 $\pm$ 3.3
	39.7	98.1	105.7	98.1	100.6	100.6	100.6 $\pm$ 3.1

* Organohalides standard (Kanto Chemical CO.)

CHCl₃ 10mg, CHBrCl₂ 2.5mg, CHBr₂Cl 4mg, CHBr₃ 20mg, CHClCCl₂ 15mg, CCl₂CCl₂ 4mg, CH₃CCl₃ 4mg, was contained in hexane 1ml. Br was converted into Cl.

3.2 液々抽出による有機塩素化合物の水からの回収

地下水400mlに塩素40 μ g相当量の化合物を添加し、溶媒量16ml 1回抽出の条件で、使用する溶媒の検討を行った。Table 3に示す様に、ヘキサン+インプロピルエーテル(1+1)が最も回収率が良かった。

この混合溶媒は、Norin⁹⁾がトリハロメタンの定量のために検討を加えており、我々も環境汚染の現状が低沸点化合物を主としていること、低濃度を測定するため濃縮比を大きくすること、後の分解操作を容易にするため溶媒量を少なくすること等を目的として、この混合溶媒による1回抽出とした。溶媒量も同じ目的のため、比色定量時の必要検出量から逆算して16mlとした。なお、溶媒については、その他ペンタン等の適用¹⁰⁾も報告されている。

水中に存在する塩素イオンの影響はTable 4に示す様に200mg/lまでは認められなかったで、通常の環境水試料では支障のないものとする。

3.3 水中の有機ハロゲン化合物のTOXとしての定量

地下水にトリクロロフェノール、クロロホルム、PCBを添加し、検討した方法によって定量を行った(Table 5)。クロロホルムの回収率は72~85%と低かったが、その精度は2~5%であった。回収率が低いのは、濃縮率を高くするために溶媒/水比を1/25とし、1回抽出としたことと、操作中の揮散によると思われる。他の二つの化合物では90%以上の回収率を示した。

Table 3 Comparison of chloride recovery(%) from organic chlorides in water by some extract solvents

solvent	p, p'-DDE	trichloro-methane	dichloro-phenol
hexane	95.7	60.9	28.6
hexane+benzene (1+1)	99.2	76.0	65.0
hexane+isopropylether (1+1)	106.7	82.3	97.7
hexane+methylcyclo-hexane (1+1)	100.8	62.5	31.7

solvent/water ratio 16/400, sample size 40 μ g Cl

Table 4 Influence of chloride ion in water on recovery of TOX by the sodium biphenyl method

Cl ⁻ mg/l	trichlorophenol 40 μ g Cl μ g of found Cl	% recovery
0	39.6	98.7
50	39.1	97.8
100	39.1	97.8
200	39.3	98.3

Table 5 Recovery of chloride from organic halides spiked in ground water (n=5)

	sample size μg Cl	μg of found Cl mean±SD	% recovery
trichlorophenol	5.39	4.96±0.59	92.0±10.9
	40	43.65±3.0	109.1± 7.6
trichloromethane	8.91	6.4±0.49	71.8± 5.5
	52.8	45.1±1.18	85.4± 2.2
PCB-8	40	41.9±1.5	104.8± 3.8

低沸点有機ハロゲン化合物による汚染の確認された地下水について、ヘッドスペース-GC法¹¹⁾と本法の比較を行った(**Table 6**)。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを主にした試料であるが、GC法の結果から求めたTOXに対し、本法の結果は73~120%の値であった。このうち、120%の値を示した試料Dでは、ガスクロマトグラム上に未確認ピークを見出しており、他有機ハロゲン化合物の存在も考えられた。**Table 5, 6**の結果を合せ考えると、本法では低濃度で低沸点の有機ハロゲン化合物を対象とした場合に低値を示す傾向が認められるが、簡易法としては実用可能な結果と思われる。

4. む す び

有機ハロゲン化合物による環境汚染が低沸点化合物を主にしていると思われる実状からみると、液々抽出による回収率を上昇させる必要がある。そのためには抽出回数の増加および液々比を小さくすることが考えられるが、本研究では迅速性を主目的として1回抽出にとどめた。本法の定量下限はTOX 10μg/l程度であったので、低沸点有機ハロゲン化合物の暫定基準値10~300μg/lに比べても、環境汚染指標としては利用可能と考える。ビフェニルナトリウムは有機ハロゲン化合物中のハロゲン元素を定量する分解剤として極めて効果的で簡易であり、TOX測定に適している。さらに液々抽出法、ハロゲンイオン測定法の改良によって検出限界を下げることも可能であろう。今回の検討では、塩素イオンの定量は比色法によったが、フローインジェクション法による定量¹²⁾を試みた結果では、検水量が500μl程度で十分であり、器具等からのハロゲン混入も少く、TOX測定法として有効な操作と思われる。

謝 辞

本研究の機会と助言を戴いた岐阜県衛生研究所 山田不二造所長に深謝致します。

(原稿受理 昭和60年3月27日)

Table 6 Comparison of headspace-GC(ECD) method and the sodium biphenyl method on polluted ground water

	headspace-GC					present method found Cl	
	CH ₃ CCl ₃	CCl ₄	CCl ₂ CHCl	C ₂ Cl ₄	total Cl μg/l	μg/l	%
A	5	0	25	8	31	25	80
B	12	7	365	7	320	280	87.5
C	0	1	10	2	11	8	72.7
D	0	0	106	0	86	104	120.9
E	0	0	200	360	470	490	104

引 用 文 献

- 1) Pendygraft, G.W., Schlegel, F.E. and Huston, M.J. (1979) Organic in Drinking Water: A Health perspective, *Jour. AWWA*, **71**, 118-126.
- 2) 米国環境保護庁(小島高志訳)(1978)暫定第1種飲料水規則改正案, 水道協会雑誌, No.527, 134-144.
- 3) 杉戸大作(1983)地下水汚染—地下水汚染実態調査結果から—, 水道協会雑誌, No.589, 53-61.
- 4) 浦野紘平, 三谷真人, 芳賀伸之(1983)水中の全有機ハロゲン量及び揮発性有機ハロゲン量の測定法, 水道協会雑誌, No.586, 29-42.
- 5) 佐谷戸安好, 安藤正典, 岸喜昭, 松井啓子, 真柄泰基, 相沢貴子(1984)水中全有機ハロゲン化合物の分析法に関する研究, 水道協会雑誌, No.592, 20-25.
- 6) Liggett, L.M. (1954) Determination of organic halogen with sodium biphenyl reagent, *Anal. Chem.*, **26**, 748-750.
- 7) 環境庁告示第2号(昭51.2.27)別表第4.
- 8) Venkateswarlu, P. (1982) Sodiumbiphenyl method for determination of covalently bound fluorine in organic compounds and biological materials, *Anal. Chem.*, **54**, 1132-1137.
- 9) Norin, H. and Renberg, L. (1980) Determination of trihalomethanes (THM) in water using high efficiency solvent extraction, *Water Res.*, **14**, 1397-1402.
- 10) 浦野紘平, 和田洋(1981)水中のトリハロメタン—(1)分析法—, 水処理技術, **22**, 567-583.
- 11) 厚生省環境衛生局水道環境部長通知(昭59.2.18 環水第15)別表.
- 12) 古谷博, 中山敬三郎(1983)フローインジェクション法による塩素イオンの迅速定量, 水道協会雑誌, No.583, 51-54.