The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	環境汚染物質の分析とそれらの環境中挙動に関する研究
Author(s)	西村, 貴司
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/584
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

環境汚染物質の分析とそれらの環境中挙動に関する研究

平成２０年３月

西村　貴司

環境汚染物質の分析とそれらの環境中挙動に関する研究

博士論文提出先
大阪大学基礎工学研究科

平成２０年３月

西村　貴司

目　　次

第１章　　緒言
１．１　研究の背景
１．２　本論文の構成
文献

第２章　　環境大気中のクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類の分析
２．１　はじめに
２．２　実験方法
２．３　結果及び考察
文献

第３章　　環境大気中のダイオキシン類の挙動
３．１　はじめに
３．２　調査方法
３．３　結果と考察
文献

第４章　　環境大気中のクロロピクリンの分析
４．１　はじめに
４．２　実験方法
４．３　結果と考察
文献

第５章　　排ガス中のクロロニトロベンゼンの分析
５．１　はじめに
５．２　実験方法
５．３　結果と考察
文献

第６章　　クロロベンゼン類の簡易クリーンアップ法の検討
６．１　はじめに
６．２　実験方法
６．３　結果と考察
文献

第７章　　排ガス中のフェニレンジアミンの分析
７．１　はじめに
７．２　実験方法
７．３　結果と考察
文献

第８章　　悪臭物質としてのアルデヒド類の分析
８．１　はじめに
８．２　実験方法
８．３　結果と考察
文献

第９章　　汚染河川中の微量元素の挙動
９．１　はじめに
９．２　実験方法
９．３　結果と考察
文献

第１０章　木材中の微量元素と二酸化窒素浄化機能
１０．１　はじめに
１０．２　実験方法
１０．３　結果と考察
文献

第１１章　総括
１１．１　研究成果の総括
１１．２　今後の課題

公表論文リスト

謝辞

第１章　緒言

１．１　研究の背景

従来、環境汚染物質としては、急性毒性としてぜん息の原因と考えられる二酸化窒素等、ppmオーダーで検出される化学物質が知られ、昭和４０年代以降、これらの定量法の確立や[1)]、これらを削減するための政策や技術開発が行われてきた。そうした努力の結果、現在では自動車排ガスの影響を受ける沿道においても、これらは環境基準値を満たすようになっている。

一方、昭和５８年ごろに、愛媛大学により国内の都市ごみ焼却場の灰からダイオキシン類が検出されるに到り、環境中濃度がppbからpptあるいはそれ以下の、人為的に発生する微量有害化学物質が注目を集めるようになった。ダイオキシン類等、これらのいくつかは動物実験で発がん性が確認されており、これらの長期暴露による慢性毒性も議論されるようになった。このため、ベトナムにおけるエージェント・オレンジおよび他の除草剤の暴露量の再評価も行われている[2)]。

しかし、微量化学物質を分析するには、試料の濃縮捕集や質量分析計等による定性が可能な高感度分析が必要であり、水質を中心に検討されているが[3)]、特に大気では、こうした試料の前処理から機器分析に到る微量化学物質の分析法の確立が遅れていた。例えば櫻井は[4)]、大気中に存在するダイオキシン類と、その発生源の関係には不明確な点が多いと指摘している。平成９年ごろのダイオキシン騒動では、農作物からの検出値が、周辺の都市ごみ焼却場排ガスに含まれるダイオキシン類の気象条件による影響など、試料採取条件を無視した形でひとり歩きし、農家には必要以上の風評被害を与え、一般市民にも根拠のない恐怖を与えるきっかけとなった。その一方で、ダイオキシン類は我々が大量に排出するごみから発生しており、一般市民が被害者と加害者の両面を持っていることを、得られた環境調査結果を基にして、環境教育等の形で一般市民にも伝えていく必要が生じている[5)]。

さらにこの頃、有害大気汚染物質問題が生じ、米国 EPA のリストを参考に環境庁で、有害大気汚染物質として二百数十物質がリストアップされたが、そのほとんどの排ガス測定法が確立されておらず、排出量のデータがないため、物質名とその毒性のみがダイオキシン類と同じようにひとり歩きしていた。

そこで、こうした微量化学物質が問題となると同時に、それらを捕集する簡易捕集管や、それらを分析する機器が整備されてきた。高速液体クロマトグラフ（HPLC）やガスクロマトグラフ-質量分析計（GC/MS）の登場である。現在では、LC/MSや高分解能型GC/MSも汎用されている。有害物質それぞれの物性に応じ、多くの物質を一斉分析できる前処理法の開発と適切な分析機器の選択により、微量有害化学物質の定量法を確立し、それらの環境への排出量や環境中の挙動についての知見を提供することが期待されており[6)]、化学物質のリスクを評価することに貢献できると考えられる。

本研究は、ダイオキシンを含む環境汚染物質につき、固相濃縮を利用した試料捕集法や

試料前処理法を検討し、定性・定量の両方が可能な質量検出器を用いた機器分析法を検討することで、これらの分析方法を確立し、それに基づいた環境調査により、信頼のおける環境データを提供し、環境汚染に対して有効な対策を立てる基礎資料を示すべく行ったものである。

１．２　本論文の構成

本論文は以下の１１章からなる。

第１章では、緒言として、本研究の背景や本論文の構成について述べる。

第２章では、ダイオキシン生成の前駆物質と考えられるヘキサクロロベンゼンを含むクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類の定量法を検討した。開発した方法は環境庁の全国調査等に採用され、ヘキサクロロベンゼン等が検出されたので、そうした結果についても考察した。

第３章では、環境大気中のダイオキシン類の挙動につき、同族体構成や気象条件の検出値への影響等について考察した。こうした試みは論文公表時にはほとんど見られず、その後１０年間にわたって引用される成果を挙げた。また、最近ではポリ塩化ビフェニル（PCB）を含めてダイオキシン類としているので、環境大気中の PCB 調査についても述べた。

第４章では、使用量が多く、環境大気への排出が懸念される農薬クロロピクリンにつき、これを固相捕集し、GC/MS 分析する方法を検討した。この方法も環境庁の全国調査に採用されたので、そうした結果についても考察した。

第５章では、大阪府の条例改正の際、新たに有害物質指定となったクロロニトロベンゼンにつき、これを固相捕集して GC/MS 分析する、排ガス中での分析法を開発した。この方法を、実排ガスへも適用し、民間分析機関との分析法クロスチェックの結果も良好であったので、本方法は府条例の標準分析法となった。

第６章では、クロロニトロベンゼン等のクロロベンゼン類をシリカゲルカラムでクリーンアップするときの挙動を物性と関連付けて検討した。

第７章では、大阪府で適正な管理が必要とされる管理物質指定を受けていたフェニレンジアミンにつき、これを液体捕集して HPLC 分析する、排ガス中での分析法を開発した。この方法を、実排ガスへも適用し、民間分析機関との分析法クロスチェックの結果も良好であった。

第８章では、悪臭防止法の改正により追加規制されることとなったアルデヒド類を含めて、ルーチン分析を迅速かつ精度よく行える条件を検討した。

第９章では、大阪府見出川での赤水苦情に対応するため、ICP-MS を用いて、全量及び溶存態について微量元素の河川中挙動を検討し、その挙動を３つに類型化した。また、その結果から汚染原因工場を突き止めた。

第１０章では、第９章での ICP-MS による微量元素定量の基礎データを基に、既に発見したスギ・ヒノキ・米スギの二酸化窒素浄化能力につき、樹種による浄化機構の差異を、

それらの微量元素含有量の差異に求めた。

第１１章では、本研究を総括し、今後の課題を述べた。

文献

１）西川嘉範：LIQUID CHROMATOGRAPHIC STUDY ON DETERMINATION OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS, 大阪市立大学学位論文（1987）

２）Stellman, J. M. et al.: The extent and patterns of usage of Agent Orange and other herbicides in Vietnam, *Nature*, 422, 681-686 (2003)

３）高見勝重：環境汚染物質の高感度クロマトグラフ分析法に関する研究, 大阪府立大学学位論文（1988）

４）櫻井健郎：霞ヶ浦と東京湾、およびその周辺の底質・土壌中のダイオキシン類の分析とその起源の定量的推定に関する研究、東京大学学位論文（1997）

５）西村貴司：家庭焼却もダイオキシン汚染源, 産経新聞アピール欄（1997.7）

６）森田昌敏：環境測定の今後の展望, 環境管理, 42, 921-925 (2006)

第２章　環境大気中のクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類の分析

２．１　はじめに

クロロニトロベンゼン類はアゾ染料の中間体として広く使用されている。クロロベンゼン類には防虫剤として広範囲に使用されている物質もあるほか、都市ゴミ焼却施設の排ガスから検出され、「非意図的生成物」として注目されるダイオキシン生成能の指標物質とされている物質もある[1)]。クロロベンゼン類の中でもヘキサクロロベンゼンは色素合成の中間体、穀物種子や木材の防腐剤・カビ防止剤として使用されてきたが[2)]、１９７９年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律により第一種特定化学物質に指定され、その製造及び使用が禁止された。

クロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類は難分解性・蓄積性があるため、環境中に排出されると長期にわたって残留し、食物連鎖を経て人体にも蓄積することが問題視されている。ヘキサクロロベンゼンは現在なお魚介類[3)]、母乳[4)]などで検出されている。またこれらの化学物質は我々のみならず次世代にも影響を与える可能性があり、これらの環境中の存在や人体への影響に関して研究が進められている。しかし大気環境に関しては研究報告は少なく[5)]、環境大気中で汚染状況を把握するための測定法の確立が必要とされている。

クロロベンゼン類の分析では、ジクロロベンゼン[6)]やヘキサクロロベンゼン[7)]を熱安定性に優れたTenaxで捕集し、加熱脱着により分析する方法が用いられている。また、クロロニトロベンゼン類については、クロロニトロベンゼンをTenaxに捕集後、液体酸素で冷却したキャピラリーカラムの先端に再濃縮する方法が報告されているが[8)]、この方法は使用できるカラムがメガボアキャピラリーカラムに限定されることなど市販の四重極型質量分析計への応用は困難である。

本章では、環境大気中のクロロニトロベンゼン類（クロロニトロベンゼン、ジクロロニトロベンゼン）及びクロロベンゼン類（ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン）を Tenax TA で捕集し、ＧＣ／ＭＳへの導入に加熱脱着・低温濃縮導入装置（サーマルディソープション・コールドトラップインジェクター、ＴＣＴ）を用いて分析する簡便な方法を開発した結果について述べる。

２．２　実験方法

２．２．１　試薬及び標準溶液の調製

o-クロロニトロベンゼン、*m*-クロロニトロベンゼンは東京化成製の一級試薬を、*p*-クロロニトロベンゼンは東京化成製の特級試薬を用いた。ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼンは東京化成製の一級試薬を用いた。2,4-ジクロロニトロベンゼン、2,5-ジクロロニトロベンゼンは和光純薬製の一級試薬を、3,4-ジクロロニトロベンゼンは和光純薬製の特級試薬を用いた。2,3-ジクロロニトロベンゼン、3,5-ジクロロニトロベンゼンは Aldrich 製を

用いた。またメタノールは和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。クロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類をメタノールで希釈して 100 mg/ℓ の混合溶液とし、密栓して冷暗所に保存した。これを適宜希釈して検量線用標準溶液とした。

２．２．２　捕集管

捕集管は Alltech Associates 社製の Tenax TA（ 60-80mesh ）130 mg を TCT 用サンプル管（ 16 cm long× 3.0 mm　i.d. ）に充填したものを用いた。捕集管の両端にはシラン化処理済み石英ウールを充填した。また捕集管は使用前に窒素気流中で 300 ℃ で一昼夜エージングした。調製後の捕集管は両端を真鍮製キャップ（Swagelok 製）で密栓し、活性炭入りデシケーター中に入れ保管した。

２．２．３　試料採取方法

大気試料は調製した捕集管にハンディサンプラーを用いて 200 mℓ/min の流速で 100 ℓ採取した。

２．２．４　GC/MS 分析

捕集した試料の GC/MS への導入は TCT（Chrompack 社製）を使用した。捕集管を TCT に接続し､260 ℃ で 10 分間加熱して､液体窒素により -100 ℃ に冷却した内径 0.53 mm の溶融シリカカラムに試料を再濃縮した。これを加熱脱着して GC/MS に導入した。分析法のフローを Fig. 2-1 に、GC/MS 及び TCT の測定条件を Table 2-1 に示す。なお、２．２．２で調製し保管した捕集管について、この方法を用いて空試験を行ったところ、対象物質は検出されず、妨害ピークも認められなかった。

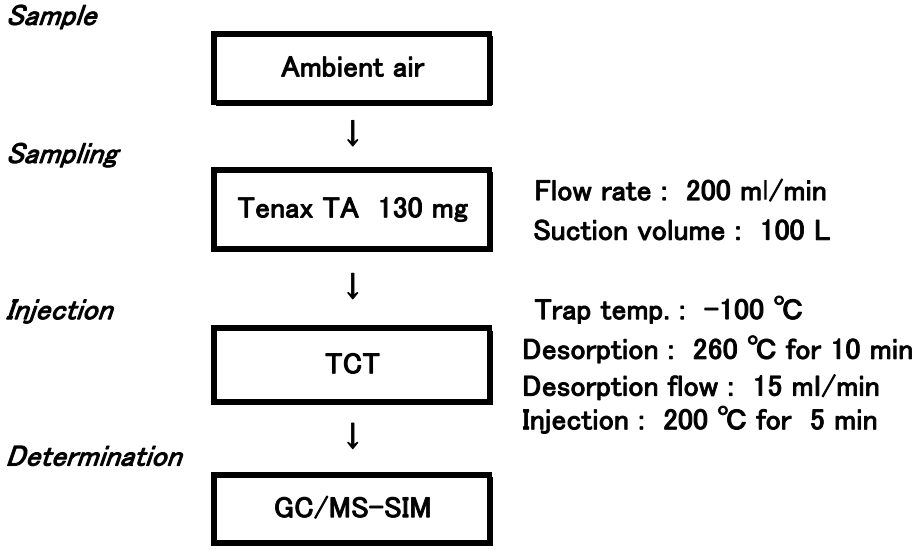


Fig. 2-1 Flow scheme for the determination of chloronitrobenzenes and chlorobenzenes.

Table 2-1 Analytical conditions in the GC/MS and the TCT

Gas chromatograph	:	HP5890Ⅱ(Hewlett-Packard)
Column	:	J&W DB-5 (30 m × 0.25 mm i.d., df= 0.25μm)
Carrier gas	:	He 42 kpa (1.0 ml/min)
Oven temperature	:	80 ℃ (1min) - 20 ℃/min - 140 ℃ - 4 ℃/min - 200 ℃(5min)
Injection temperature	:	200 ℃
Interface temperature	:	270 ℃
Mass spectrometer	:	HP5971A(Hewlett-Packard)
Ion source temperature	:	180 ℃
Ionization voltage	:	70 V
Monitor ion (m/z)	:	*m*-chloronitrobenzene 157, 111, 159
		2,4-dichloronitrobenzene 191, 133, 193
		2,5-dichloronitrobenzene 191, 133, 193
		pentachlorobenzene 250, 215, 252
		hexachlorobenzene 284, 249, 286
Thermal Desorption Cold Trap Injector (Chrompack)		
Capillary trap tube	:	CP-Sil 5CB (0.53 mm i.d., df= 5μm)
Trap temperature	:	-100 ℃ (by liquid nitrogen)
Desorption temperature	:	260 ℃ for 10min
Desorption flow	:	15 ml/min
Injection temperature	:	200 ℃ for 5min

２．３　結果および考察

２．３．１　標準品の分析

GC 用分離カラムは DB-5 を用いた。クロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類のマススペクトルを Fig. 2-2 に SIM クロマトグラムを Fig. 2-3 に示す。クロロニトロベンゼン及びジクロロニトロベンゼンの異性体は良好な分離を示した。クロロニトロベンゼンは m/z=157 、ジクロロニトロベンゼンは m/z=191 、ペンタクロロベンゼンは m/z=250 、ヘキサクロロベンゼンは m/z=284 を定量に用いた。

２．３．２　破過容量の検討

ガスクロマトグラフ法を用いた保持容量の温度依存性に基づく外挿法により、Tenax TA 130 mg あたりのクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類の破過容量を求めた。結果をTable 2-2 に示す。いずれの物質も破過容量は 20 ℃ で数 m^3 以上あり、大気 100 ℓ の採取とした場合破過しないと考えられる。

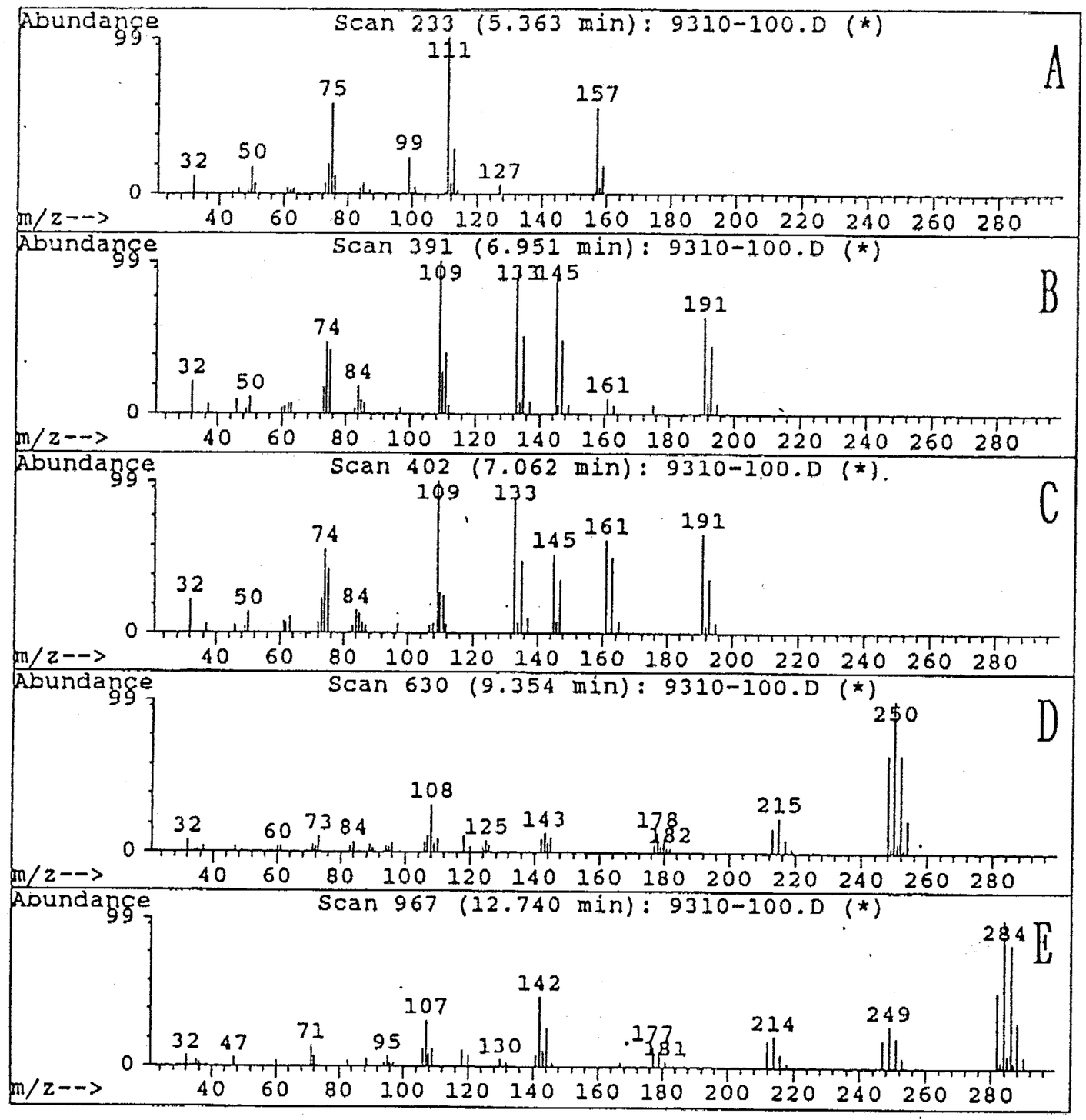


Fig. 2-2 Mass spectra of the standard substances.

A:*m*-chloronitrobenzene B:2,5-dichloronitrobenzene C:2,4-dichloronitrobenzene D:pentachlorobenzene E:hexachlorobenzene.

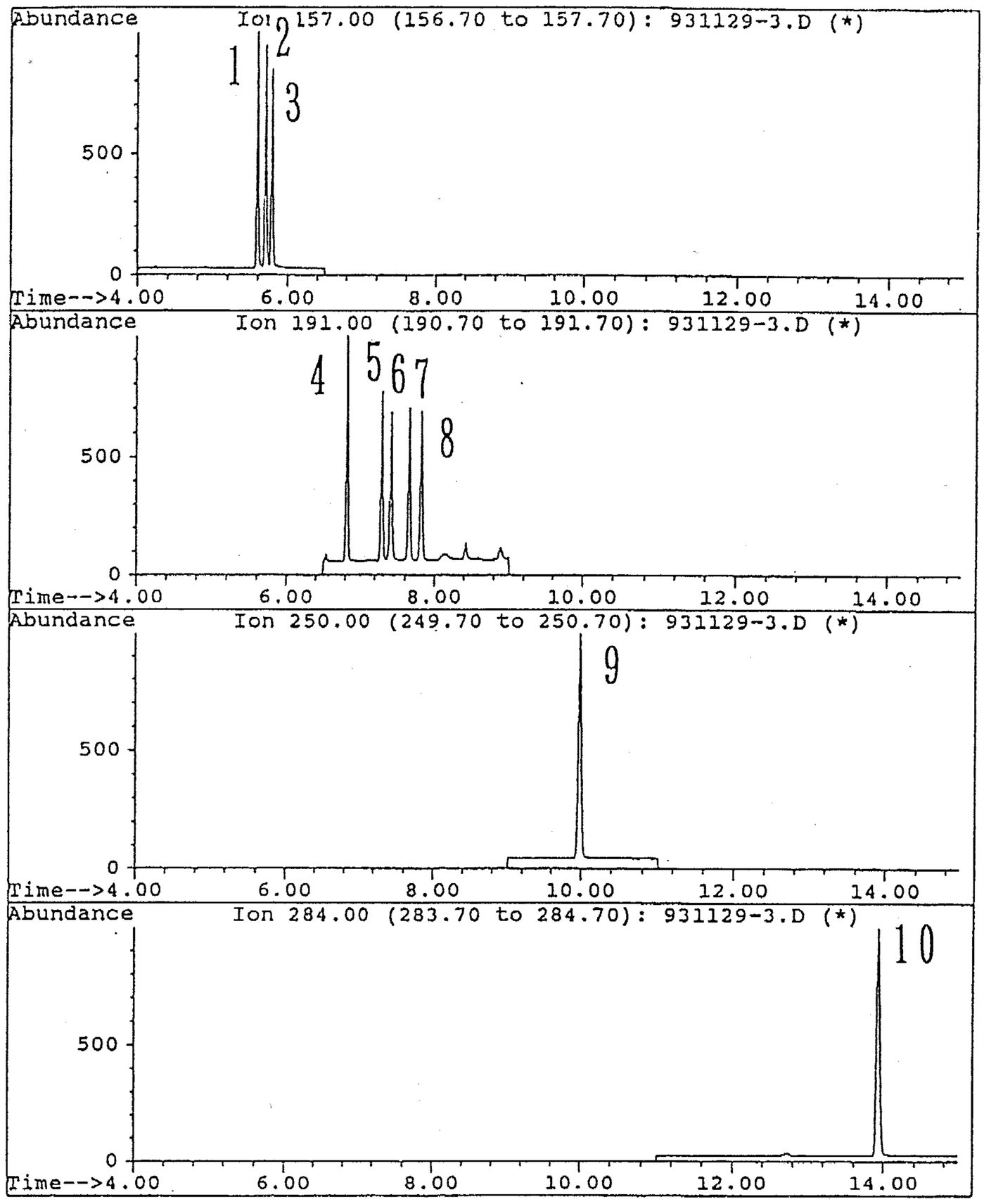


Fig. 2-3 SIM chromatograms of the standards.

1: *m*-chloronitrobenzene 2: *p*-chloronitrobenzene 3: *o*-chloronitrobenzene

4: 3,5-dichloronitrobenzene 5: 2,5-dichloronitrobenzene

6: 2,4-dichloronitrobenzene 7: 3,4-dichloronitrobenzene

8: 2,3-dichloronitrobenzene 9: pentachlorobenzene 10: hexachlorobenzene.

Table 2-2 Breakthrough volume of the Tenax TA tube

	Breakthrough volume (l)		
	10℃	20℃	30℃
m-chloronitrobenzene	1.2×10^{4}	3.6×10^{3}	1.2×10^{3}
2,5-dichloronitrobenzene	6.8×10^{4}	1.9×10^{4}	5.8×10^{3}
2,4-dichloronitrobenzene	5.8×10^{4}	1.6×10^{4}	5.1×10^{3}
pentachlorobenzene	1.7×10^{5}	4.6×10^{4}	1.3×10^{4}
hexachlorobenzene	2.0×10^{7}	3.8×10^{6}	8.0×10^{5}

２．３．３　検量線

２．２．１で調製した混合溶液をメタノールで 0.1～5 mg/ℓ に希釈して検量線用標準液を調製した。各濃度の標準溶液 1 μℓ をマイクロシリンジで捕集管に添加し、高純度窒素ガスを 200 mℓ/min の流速で３分間流した後、２．２．４に示す方法で分析した。この濃度範囲で良好な直線性が得られ、相関係数は 0.996～0.999 であった。ヘキサクロロベンゼンの検量線を Fig. 2-4 に示す。

２．３．４　添加回収、定量下限の検討

標準物質 0.2 、0.5 、1.0 ngをそれぞれマイクロシリンジで捕集管に添加し、清浄空気 100 ℓ を通気した後２．２．４の方法で分析した。各添加量につき４回繰り返した。なお、定量に用いる検量線は２．３．３に示す方法で作成したものを用いた。定量下限は各添加量につき得られた標準偏差から検出力を求め、その平均値の１０倍を定量下限とした[9)、10)]。結果を Table 2-3 に示す。回収率は 76.3～129 % 、変動係数は 4.0～11.6 % と良好な結果が得られた。定量下限は*m*-クロロニトロベンゼンが 5.23 ng/m^3、2,4-ジクロロニトロベンゼンが 6.23 ng/m^3、2,5-ジクロロニトロベンゼンが 5.96 ng/m^3、ペンタクロロベンゼンが 5.20 ng/m^3、ヘキサクロロベンゼンが 5.30 ng/m^3 であった。

Table 2-3 Determination limit, relative standard deviation(R.S.D.)[1] and recovery[2]

	Amount added, R.S.D., and recovery				Determination limit
m-chloronitrobenzene	Amount added (ng)	0.2	0.5	1.0	5.23 ng/m^3
	R.S.D. (%)	8.4	5.4	4.1	
	Recovery (%)	76.7	98.2	96.9	
2,5-dichloronitrobenzene	Amount added (ng)	0.2	0.5	1.0	5.96 ng/m^3
	R.S.D. (%)	7.8	4.5	6.0	
	Recovery (%)	76.7	98.3	108	
2,4-dichloronitrobenzene	Amount added (ng)	0.2	0.5	1.0	6.23 ng/m^3
	R.S.D. (%)	7.8	6.2	5.8	
	Recovery (%)	76.3	101	107	
pentachlorobenzene	Amount added (ng)	0.2	0.5	1.0	5.20 ng/m^3
	R.S.D. (%)	11.6	6.2	4.2	
	Recovery (%)	86.2	105	110	
hexachlorobenzene	Amount added (ng)	0.2	0.5	1.0	5.30 ng/m^3
	R.S.D. (%)	5.8	4.0	5.5	
	Recovery (%)	97.4	129	104	

1)R.S.D on 4 runs　2)Average on 4 runs

２．３．５　試料の保存性

捕集管に 0.5 mg/ℓ の標準溶液 1 μℓ を添加して窒素ガスにより溶媒を除去して処理した捕集管を冷蔵庫に保存し、３日後及び６日後に分析した。結果を Table 2-4 に示す。クロロベンゼン類は６日後でも回収率は 90 % 以上あったが、クロロニトロベンゼン類は６日後では回収率が 75.0～85.8 % とやや減少傾向が認められた。

Table 2-4 Stability of chlorinated benzenes collected on Tenax TA

	Days	
	3	6
	Recovery (%)	Recovery (%)
m-chloronitrobenzene	86.3	75.0
2,5-dichloronitrobenzene	92.2	88.7
2,4-dichloronitrobenzene	93.1	85.8
pentachlorobenzene	99.2	98.0
hexachlorobenzene	119	119

２．３．６　実試料への適用

大阪府公害監視センター屋上（準工業地域）で採取した環境大気２検体（各 100 ℓ 採取）を本方法を用いて分析した。SIM クロマトグラムを Fig. 2-5 に示す。２検体とも対象物質は定量下限以下であった。また定量上妨害となるピークもなかった。

本研究は環境庁保健調査室委託の平成５年度化学物質分析法開発調査の一環として行ったが、翌平成６年度には環境庁により本測定方法を用いて（ただし検出限界値は本報告と

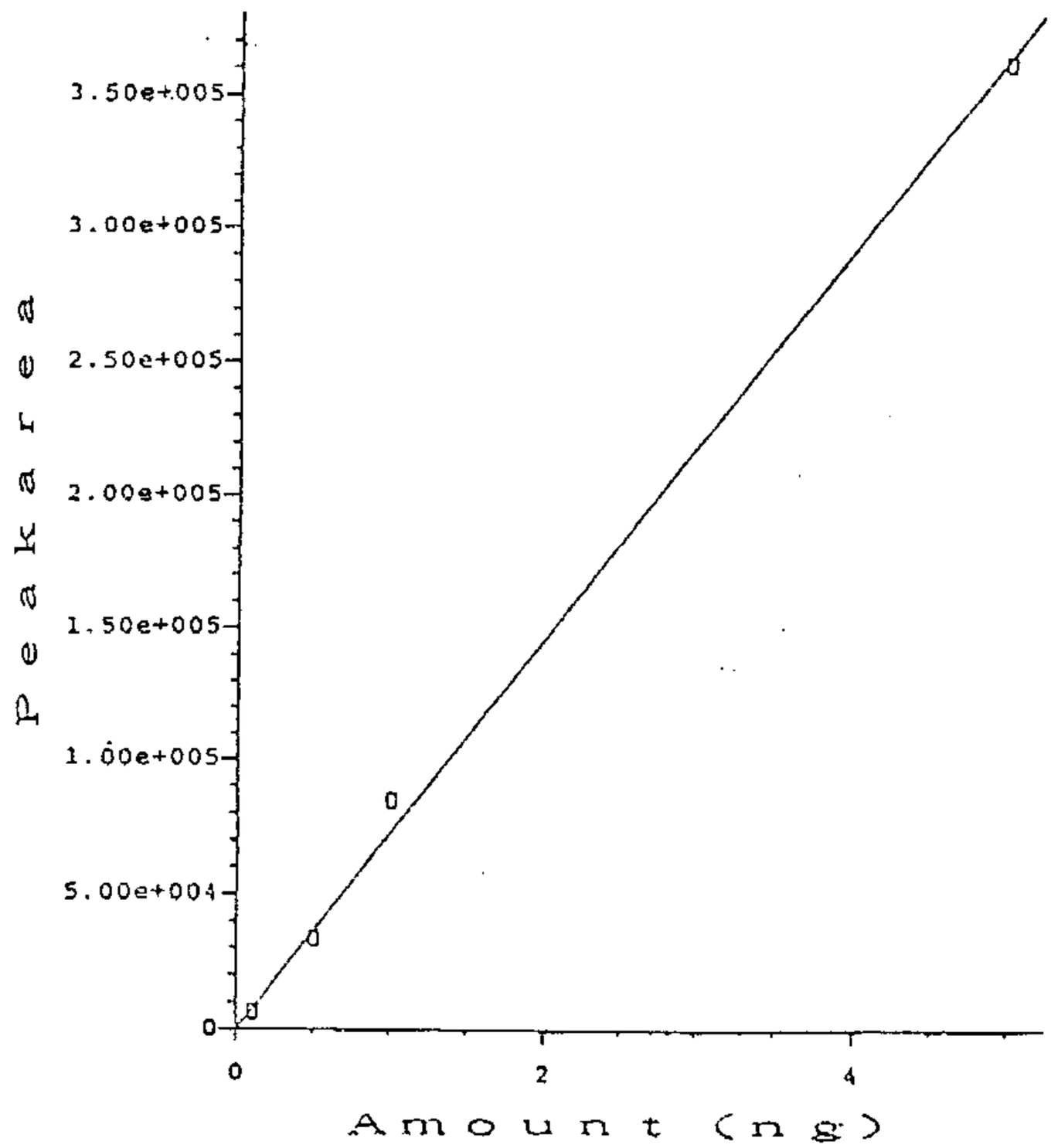


Fig. 2-4 Calibration curve of hexachlorobenzene.

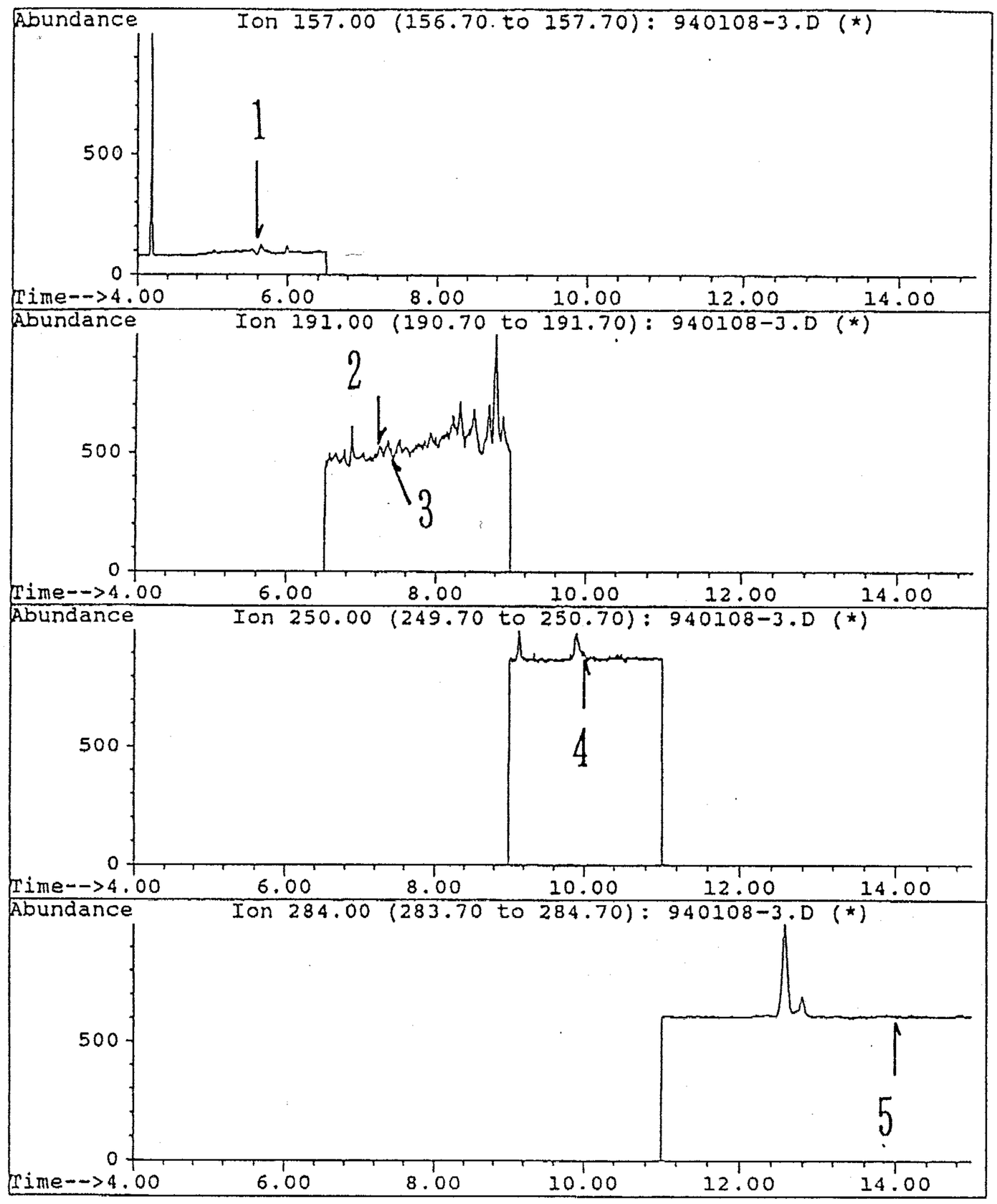


Fig. 2-5 SIM chromatograms of chloronitrobenzenes and chlorobenzenes in an ambient air sample.
1:*m*-chloronitrobenzene 2:2,5-dichloronitrobenzene 3:2,4-dichloronitrobenzene
4:pentachlorobenzene 5:hexachlorobenzene.

多少異なる)、クロロニトロベンゼン類は９地点、クロロベンゼン類は８地点で全国調査が行われた[11]。これによるとクロロニトロベンゼン類は全地点で不検出であったが、ペンタクロロベンゼンは３地点で 1.0～8.0 ng/m^3 の濃度範囲で、ヘキサクロロベンゼンは４地点で 1.1～3.5 ng/m^3 の濃度範囲で検出されている。第３章で述べるように、１９９６年まで大阪府において、ダイオキシン類は都市部でほぼ 0.5～1.5 pg-TEQ/m^3 の濃度で検出されていた。ここで、仮にヘキサクロロベンゼンの毒性等量係数（TEF）をポリ塩化ビフェニル（PCB）の一種であるヘキサクロロビフェニルと同程度の 0.0001[12] とすると、ヘキサクロロベンゼンは 0.11～0.35 pg-TEQ/m^3 で検出されていたこととなり、大気からの暴露量は毒性総量として１９９６年頃までのダイオキシン類に匹敵していたと考えられる。

また、神奈川県が開発したクロロベンゼン類の分析法による、平成１１年度環境省全国調査では、ペンタクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼンとも１３地点で調査が行われ、いずれも全地点で、ペンタクロロベンゼンは 0.012～1.1 ng/m^{3}の濃度範囲で、ヘキサクロロベンゼンは 0.013～1.1 ng/m^{3}の濃度範囲で検出されている[13]。これらが全地点で検出されていることから、過去、都市ごみ焼却場等の排ガスにより、クロロベンゼン類は環境大気中に排出され続けていたと考えられるが、前回調査よりも濃度レベルは低下しており、第３章で述べるダイオキシン類問題により、焼却場等の燃焼条件の改善（例えば高温での完全燃焼）が見られたためと思われる。

ヘキサクロロベンゼンはストックホルム条約により、ダイオキシン類とともに残留性有機汚染物質(POPs)として、国際的にその環境への排出削減が望まれており、今後も環境濃度の継続調査が望まれている。

結論

環境大気中のクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類をTenax TA で捕集し、TCT装置を用いてGC/MS分析することにより、これらを ng/m^3 レベルで分析できる。

文献

１）花井義道：ヘキサクロロベンゼンによる焼却灰中ダイオキシン熱分解装置の性能評価, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 20, 1-6 (1994)

２）荒木　峻, 沼田　眞, 和田　攻：環境科学辞典, p208, pp719-720, 東京化学同人, 東京 (1985)

３）桑原克義, 松本比佐志, 村上保行, 西宗高弘, 佐々木　寧：魚介類に含まれる有機塩素系農薬および PCB の残留実態―1976 年～1994 年の調査結果―, 大阪府立公衛研所報　食品衛生編,26, 45-59 (1995)

４）長山淳哉：ダイオキシン以外の化学物質による人体と母乳の汚染, pp165-172,　［しの

びよるダイオキシン汚染］, 講談社（1994）
５）鈴木　茂：大気中の農薬の分析法, 環境化学, 1, 2-15 (1991)
６）大場和生, 伊藤英一, 酒井哲男, 北瀬　勝：大気中ジクロロベンゼンの測定, 名古屋市公害研究所報, 14, 13-15 (1984)
７）高原康光, 早川友邦：大気中有機塩素化合物の挙動に関する研究　第一報　キャピラリーカラムを用いる大気中塩素化ベンゼン類の測定法について, 岐阜県公害研究所年報, 17, 23-27 (1989)
８）山下俊郎, 安田裕司, 原口公子, 末田新太郎, 城戸浩三：環境大気中のニトロベンゼン類の分析, 大気汚染学会誌, 27, 65-72 (1992)
９）環境庁環境保健部保健調査室：検出限界及び定量限界の算定方法, 186-188, 化学物質分析法開発マニュアル（1987）
10）西村貴司, 河野伴弥, 多田桂子, 山下幸康, 服部幸和, 牧　定雄：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅱ）―*o*-クロロニトロベンゼン、*m*-クロロニトロベンゼン、*p*-クロロニトロベンゼン―, 環境化学, 5, 637-646 (1995)
11）平成８年版　環境白書, p152, 環境調査（大気系）結果, 環境庁（1996）
12）西村貴司、今村　清　他４名：平成９年度化学物質環境調査（大気中 PCB）結果報告書
13）平成１３年版　環境白書, p219, 環境調査（大気系）結果, 環境省（2001）

第３章　環境大気中のダイオキシン類の挙動

３．１　はじめに

ダイオキシン類（PCDDs/PCDFs）は現在社会的に最も関心が高い環境汚染物質のひとつである。発がんや催奇形性といったことから、不妊の原因となるような生殖器疾患や小児疾患との関係まで、かなり広い医学的問題と関連づけられている[1)]。

このようなダイオキシン問題に対し、汚染状況を把握するため、大気などの環境試料についてダイオキシン類の分析が行われている。環境庁の未規制（現在は有害）大気汚染物質モニタリング等の成果により、年度ごとのデータはかなり蓄積されたといえるが、特に環境大気については過去のデータに基づいた総合的な解析が遅れており、ダイオキシン類の環境大気中の挙動については不明な点が多い。同族体構成や気象条件の検出濃度への影響などを示す基礎データが今後ますます要求されるだろう。

そこで、本章では定量に高分解能ガスクロマトグラフ（HRGC）/高分解能質量分析計（HRMS）を導入した１９９６年の結果に重点を置き、１９８６年から１９９４年までの計５回の結果も用いて、大阪府における環境大気中のダイオキシン類の挙動につき、いくつかの視点から総合的な解析を行った結果を述べる。

３．２　調査方法

調査方法は前報[2)]に準じて行った。すなわち、大阪府下６地点において、ポリウレタンフォーム及び石英繊維ろ紙に環境大気約 1000m^3 を採取し、これらに捕集したダイオキシン類をアセトンでソックスレー抽出した。なお、試料は原則として当日の午前１０時から翌日の午前１０時まで採取し、これを当日分の試料とした。抽出液を濃縮した後、硫酸処理により大部分の共存有機物を除去した。さらにシリカゲル及びアルミナによりカラムクロマトグラフィーを行って試料を精製し、最終的にトルエン溶液 100μℓ 程度とした。これをGC/MS分析し、環境大気中のダイオキシン類濃度を定量した。これを夏季（７～８月）及び冬季（１１～１２月）の２季節行った。

なお、使用したMSは１９９４年までは低分解能型質量分析計の日本電子製DX-303/DA-5000 を、１９９６年は高分解能型の日本電子製JMS-700 であった。定量下限は１９９４年までは環境大気 1000m^3 採取につき、PCDDs/PCDFs各同族体とも 0.5 pg/m^3 で、１９９６年は同様にPCDDs/PCDFsとも 0.03 pg/m^3（四～六塩化物）、0.1 pg/m^3（七、八塩化物）であった。１９９６年の分析条件をTable 3-1 に示す。

Table 3-1 Operational conditions for GC/MS

Gas chromatography	HP6890(Hewlett-packard)				
Mass spectrometer	JMS-700(JEOL)				
-GC conditions-					
Column	SP-2331(SUPELCO), 0.32 mm× 60 m, 0.20 μm Film thickness (For T_4-H_6CDDs/CDFs)				
	DB-17(J&W), 0.25 mm×30 m, 0.15 μm Film thickness (For H_7CDDs/CDFs and O_8CDD/CDF)				
Carrier Gas	He 1.0 ml/min				
Injection mode	Splitless (purge-off time: 1.5min)				
Injection temperature	260 ℃				
Injection volume	1 μl				
Oven temperature	(For T_4-H_6CDDs/CDFs)				
	130 ℃(1min)-20 ℃/min-180 ℃-3 ℃/min-240 ℃(15min)-20 ℃/min-260 ℃(20.5min)				
	(For H_7CDDs/CDFs and O_8CDD/CDF)				
	150 ℃(1min)-20 ℃/min-250 ℃(15min)				
-MS conditions-					
Ion source	EI positive				
Ion source temperature	260 ℃				
Interface temperature	260 ℃				
Ionization voltage	70 V				
Trap current	300 μA				
Accel. voltage	10 kV				
Resolution	10000				
Monitor ions		^{12}C		^{13}C	
	T_4CDFs	303.9016,	305.8987	315.9419,	317.9390
	T_4CDDs	319.8965,	321.8936	331.9368,	333.9339
	P_5CDFs	339.8598,	341.8569	351.9000,	353.8970
	P_5CDDs	355.8546,	357.8518	367.8949,	369.8919
	H_6CDFs	373.8209,	375.8179	385.8612,	387.8582
	H_6CDDs	389.8158,	391.8128	401.8561,	403.8531
	H_7CDFs	407.7818,	409.7788	419.8221,	421.8191
	H_7CDDs	423.7769,	425.7739	435.8172,	437.8142
	O_8CDF	441.7431,	443.7400	453.7830,	455.7801
	O_8CDD	457.7380,	459.7350	469.7783,	471.7753

３．３　結果と考察

３．３．１　１９８６年から１９９６年のTEQ（2,3,7,8-T_4CDD毒性等量）濃度の経年変化

PCDDs/PCDFs合計のTEQ濃度での環境大気中のダイオキシン類の濃度変化をTable 3-2に示す。環境庁の有害大気汚染物質モニタリング調査結果[3)]で報告されている他の測定地点の結果と比較すると、大都市の居住地域である大阪市A、Bは１９９０年以降では、１９９０年と１９９２年に大都市地域の最大値となっており、経年的に大都市地域としては汚染レベルが高かった。中都市の居住地域である枚方市は１９９０年以降では、１９９０年、１９９２年、１９９４年に中小都市地域の最大値となっており、中小都市地域としてはかなり汚染レベルが高かった。工業地帯近傍である堺市A、Bは１９９０年以降ではほぼ工業地域周辺の住宅地域の平均値レベルであった。バックグラウンド地域である南河内郡は１

９９０年以降ではバックグラウンド地域の平均値レベルであった。

Table 3-2 Annual change of total TEQ concentrations of PCDDs/PCDFs

pg-TEQ/m^3

	1986	1988	1990	1992	1994	1996	average
Osaka City (A)	0.61	0.72	2.73	1.37	0.48	1.45	1.23
Osaka City (B)	0.86	1.30	0.82	0.94	0.42	1.02	0.89
Hirakata City	0.46	0.87	1.16	1.36	0.60	1.36	0.97
Sakai City (A)	1.35	1.48	1.12	0.55	0.89	1.67	1.18
Sakai City (B)	0.99	0.95	0.61	0.94	0.23	0.75	0.75
Minamikawachigun	-	0.04	0.10	0.02	0.02	0.07	0.05

３．３．２　１９９６年の調査結果について

１９９６年は高分解能 GC/MS を使用し、１９９４年以前と比べ、定量下限やクロマトグラムの形状・分離等が飛躍的に向上した。そこで、ここでは１９９６年の調査結果につき、より詳細な検討を加えることとした。

３．３．２．１　各地点の PCDDs/PCDFs 濃度の同族体構成

各地点の濃度によるPCDDs/PCDFsの同族体構成をFig. 3-1 に示す。なお、用いた濃度は、夏・冬とも２回の測定結果（原則として連続した２日）を平均し、夏・冬それぞれ１データとしたものを用いた。夏季におけるPCDDs濃度では枚方市の六塩化物（以下H_6CDDs）の構成比率が 50 % 強と高かった。その他の都市域では各同族体がそれぞれ 10 % 以上寄与しており、同族体構成のパターンが比較的類似していた。南河内郡では都市域と比べ比較的七塩化物（以下H_7CDDs）、八塩化物（以下O_8CDD）の構成比率が高かった。冬季におけるPCDDs濃度では地点によらず各同族体がほぼ均等な寄与を示していた。夏季におけるPCDFs濃度では四塩化物（以下T_4CDFs）の構成比率がいずれも 20 % 以上と高かった。冬季におけるPCDFs濃度では都市域はいずれもよく似た構成で、H_6CDFsがやや高く、O_8CDFがやや低いものの各同族体の構成比率はそれぞれ同程度だった。南河内郡ではT_4CDFsの構成比率が 40 % 強と高かった。

３．３．２．２　各地点の PCDDs/PCDFs の TEQ 濃度による同族体構成

各地点のTEQ濃度による同族体構成をFig. 3-2 に示す。なお、３．３．２．１で用いた夏・冬それぞれ１データに、I-TEF (International-Toxicity-Equivalency Factor) を掛けてTEQ濃度を算出した。夏季におけるPCDDsのTEQ濃度ではT_4CDDsの寄与はなかった。堺市B以外の都市域では五塩化物 (以下P_5CDDs) 及びH_6CDDsの構成比率が高く、これらで 80 % 前後あった。堺市B及び南河内郡ではH_6CDDsの構成比率が 60 % 前後と高かった。冬季におけるPCDDsのTEQ濃度では都市域ではP_5CDDs及び H_6CDDsの構成比率が高く、これらで 80 % 以上あった。南河内郡ではH_6CDDsの構成比率が 60 % 以上と高かった。夏季に

おけるPCDFsのTEQ濃度では地点によらず、P_5CDFs及び H_6CDFsの構成比率が高く、これらで 80 % 程度あった。冬季におけるPCDFsのTEQ濃度でも、夏季におけるPCDFsのTEQ濃度の同族体構成と同様な傾向があった。またPCDFsではPCDDsと異なり、四塩化物の寄与が数%程度見られた。

３．３．２．３　TEQ 濃度による同族体構成の他の研究との比較

大気関係のダイオキシンン類の定量に関する報告はいくつかあるが[4)－8)]、本研究で比較的明確な傾向が見られたTEQ濃度による同族体構成につき、本研究と比較できるものについて若干考察した。

まず、環境大気を含む大気の調査としてはE.Abadら[4)]のスペイン国内の大気調査がかなり綿密なものである。この報告では環境大気からも 2,3,7,8- T_4CDDが検出されており、TEQ濃度による同族体構成においてもT_4CDDsの寄与が地域により 10～40 % となっていた。2,3,7,8- T_4CDDを除いて、五塩化物から八塩化物による同族体構成を調べると、本研究と同様に五塩化物、六塩化物の構成比率が高かった。

日本の都市廃棄物焼却場の排煙試料の分析例では宮田らの報告[8)]がある。この報告で対象とされているのは、平均 317 トン/日の焼却能力をもつ比較的大規模な焼却場であった。報告されている平均排出量をTEQ濃度に換算し、TEQ濃度での同族体構成を調べたところ、PCDDs、PCDFsとも、五塩化物・六塩化物の寄与が高く、全体の 80～90 % となっていた。特にPCDFsでは、T_4CDFsが 6.5 % 、P_5CDFsが 48.3 % 、H_6CDFsが 41.9 % 、H_7CDFsが 3.2 % 、O_8CDFが 0.1 % となっており、Fig. 3-2 に示したPCDFsの同族体構成と極めて類似していた。また家庭用の簡易焼却などでも、ダイオキシン類の生成量は少ないものの、大型焼却炉並に多種類のダイオキシン類同族体を高い排出濃度で環境中に排出しているという指摘もあり[9)、10)]、これらも含めてダイオキシン類発生源を監視していく必要があると考えられた。

３．３．３　各地点の PCDDs/PCDFs 濃度の同族体構成の経年変化

大阪市 A、枚方市、堺市 B につき、PCDDs/PCDFs 濃度の同族体構成の過去６回の調査の経年変化を季節ごとに調べた。

大阪市 A においては、PCDDs 及び PCDFs につき、季節等による一般的傾向は見いだせなかった。

枚方市においても一般的傾向は見いだせなかった。ただ夏季におけるPCDDs濃度の同族体構成ではO_8CDDの寄与が年によって数%～ 70 % と大きく変動していた。また冬季のPCDFsは各同族体の構成比率の年による変動が比較的小さかった。

堺市Bにおいても一般的傾向といえるようなものは見られなかった。ただ夏季及び冬季のPCDDsについて、１９９４年度はT_4CDDsの構成比率が 50～60 % と他の年に比べてかなり高かった。

本研究は過去１０年間の調査結果をもとにしており、分析技術等の影響も大きく、上述の現象は分析精度とも関係があると考えられる。

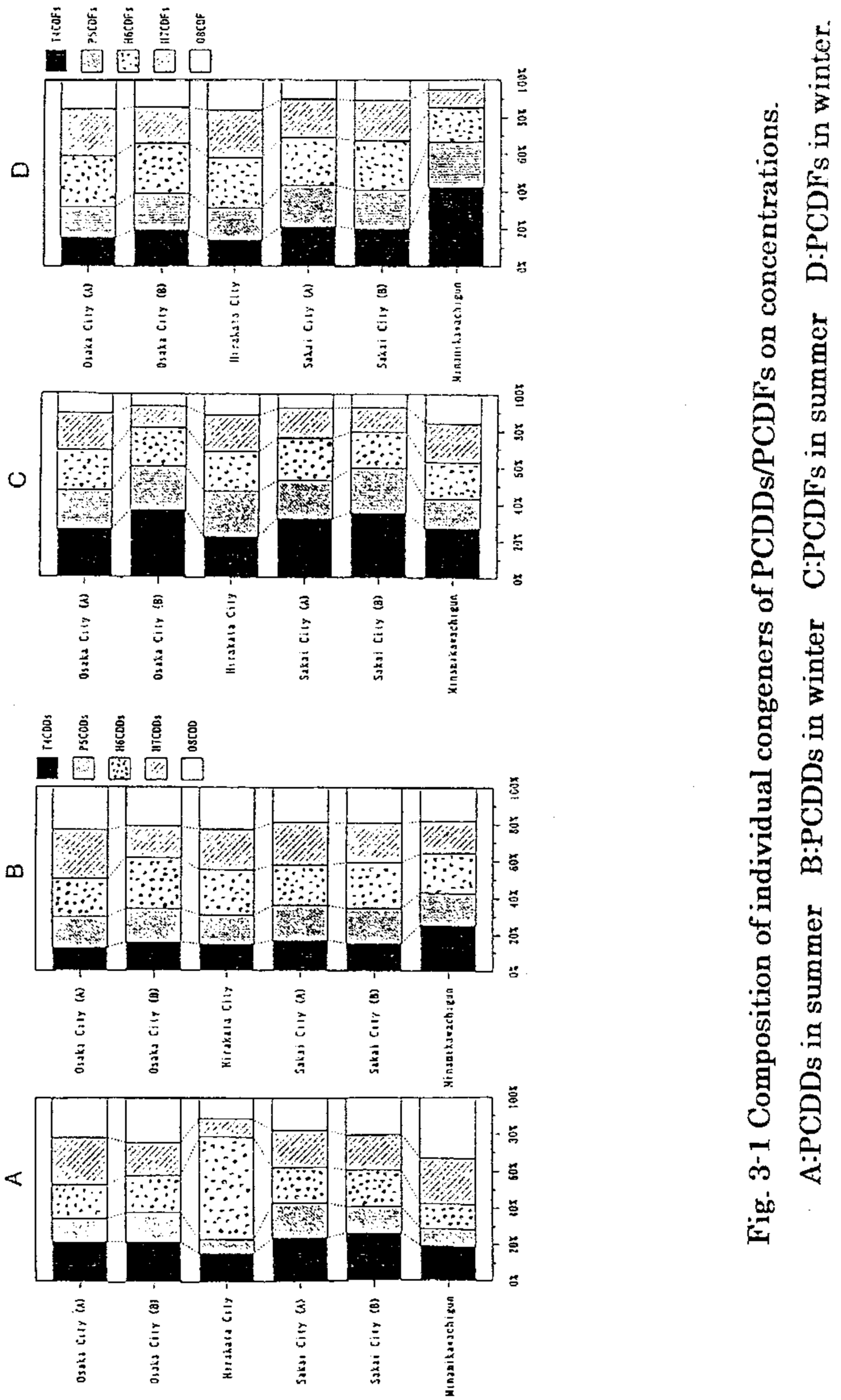


Fig. 3-1 Composition of individual congeners of PCDDs/PCDFs on concentrations.
A:PCDDs in summer B:PCDDs in winter C:PCDFs in summer D:PCDFs in winter.

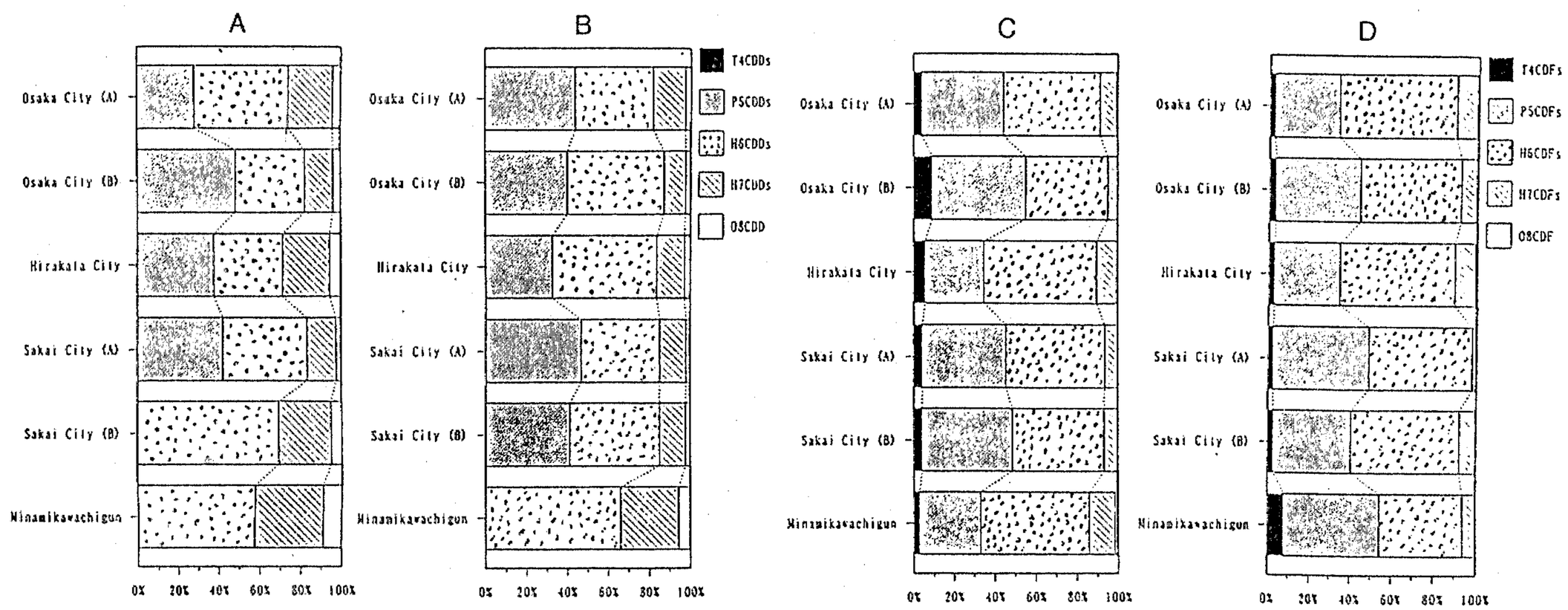


Fig. 3-2 Composition of individual congeners of PCDDs/PCDFs on TEQ concentrations.
A:PCDDs in summer B:PCDDs in winter C:PCDFs in summer D:PCDFs in winter.

３．３．４　各地点の季節ごとの PCDDs/PCDFs 濃度の経年変化

各地点の季節ごとの PCDDs/PCDFs 濃度の経年変化を調べた。各地点とも年によって相当な濃度変動があったが、これは３．３．３で指摘したように分析精度の影響が大きいと考えられた。ただ一般的傾向として、同じ季節では PCDDs の濃度より PCDFs の濃度が高かった。ただし、枚方市及び南河内郡ではそれほど確定的なものではなかった。

３．３．５　各地点における季節ごとの PCDFs と PCDDs の濃度比の経年変化

３．３．３及び３．３．４では地域における汚染の特徴がつかめなかったので、PCDFs と PCDDs の濃度比の経年変化を調べることで、汚染の質について考察できないか検討した。

大阪市 A の場合を Fig. 3-3 に示す。大阪市 A では年により相当な濃度比の変動があるものの、夏と冬では濃度比の経年変化は極めて類似していた。この地点では、比較的限られた数の汚染源による汚染が予想された。

枚方市の場合を Fig. 3-4 に示す。枚方市では、濃度比の変動がかなりあり、また夏と冬では経年変化の様子がかなり異なっていた。枚方市ではいくつかの汚染源による複雑な汚染形態が予想された。

この他の地点では、やはり特徴的な傾向はつかめなかった。

３．３．６　PCDDs 濃度と PCDFs 濃度の相関

過去６年間の全地点の調査結果を用いて、PCDDs 濃度と PCDFs 濃度の相関を３．２．１で示した平均値のデータを用いて季節別に調べた。冬季の結果を Fig. 3-5 に示す。夏では相関係数が r=0.624 であるのに対し、冬では相関係数が r=0.920 であった。冬の方が PCDDs 濃度と PCDFs 濃度の相関が高い理由として、PCDDs、PCDFs とも冬の方が比較的検出される濃度幅が広いことが一因と考えられる。

３．３．７　風速と PCDDs/PCDFs 濃度の相関

過去６回の全地点の調査結果を用いて夏・冬それぞれ２回の測定結果につき、風速（試料採取当日平均値）に対して PCDDs の濃度をプロットしたものを Fig. 3-6 に、風速に対して PCDFs の濃度をプロットしたものを Fig. 3-7 に示す。PCDDs 及び PCDFs とも、風速が 1.5～2 m/s のときに比較的高濃度になることが観測された。なお、都市域の年間平均風速は 2.1～2.5 m/s であった。

現在のところこうした現象が観測される原因については不明であるが、風速がダイオキシン類の検出濃度に影響を与えることがわかったので、今後は特定の発生源について、発生源からの距離や主風向、風速などの気象条件とダイオキシン類の検出濃度との関係について調査を行う必要があると考えられた。

３．３．８　各地点における主風向と PCDDs/PCDFs 濃度の関係について

各地点における調査結果につき、試料採取当日の主風向と PCDDs 及び PCDFs の濃度の関係を Fig. 3-8 に示す。また、ここで示す図は調査日における主風向に対し PCDDs 及び PCDFs の検出濃度をプロットしたものである。ある方角でプロットされていないのは、調査日にその方角が主風向となったことがないためで、その方角からの風が吹くときにダイオキシン類の濃度がゼロということではない。さらにここでは主風向の全風向に占める割合については考慮しなかった。

３．３．８．１　大阪市 A

この地点では、Fig. 3-8 から北または北北西からの風で高濃度であった。北の方角 1.1 km の位置に 900 トン/日の焼却能力を持つ都市ごみ焼却施設があり、都市ごみ焼却施設から 1 kmくらい離れたところで最高濃度が観測される例が報告されている[6)、11)]ことから、本地域はこの焼却場からの排ガスによる汚染を受けているのではないかと推測された。さらに本地域は１９９４年及び１９９６年に行われた最近 2 回の調査で年間の主風向はいずれも北北西で、この焼却場からの継続的な汚染も懸念される。

３．３．８．２　大阪市 B

この地点では、Fig. 3-8 から西及び西北西からの風、また北東～東～東南東からの風で高濃度となっていた。

この地点では、北西、西、東南東の方角 3.5～4.6 km の位置に 600 トン/日の焼却能力を持つ都市ごみ焼却施設があり、北北東の方角 8 km の位置に３．３．８．１で述べた焼却場があるが、これらの焼却場の影響は本調査では明確にはわからなかった。今後、ごみ焼却場以外の発生源についても調査し、この地域のダイオキシン汚染との因果関係について検討する必要があると考えられた。

３．３．８．３　枚方市

この地点では、Fig. 3-8 から北東からの風で高濃度となることが多かった。この地点では、東北東の方角 3.6 km の位置に 500 トン/日の焼却能力を持つ都市ごみ焼却施設があり、本地点はこの焼却場の排ガスによる汚染が推測された。さらに、本地点は１９９４年及び１９９６年に行われた最近２回の調査で年間の主風向は北東となっており、この焼却場からの継続的な汚染も懸念された。また、本地点は北北西の方角 2.8 km の位置に 750 トン/日の焼却能力を持つ都市ごみ焼却施設があるが、本調査では北北西が主風向となることがなかったので、この焼却場の影響については明確にはわからなかった。また北及び南西の風でも高濃度が検出されることがあったが、これらについては都市ごみ焼却施設以外の発生源による汚染も考えられ、今後さらにデータを蓄積して検討していく必要があると考えら

れた。

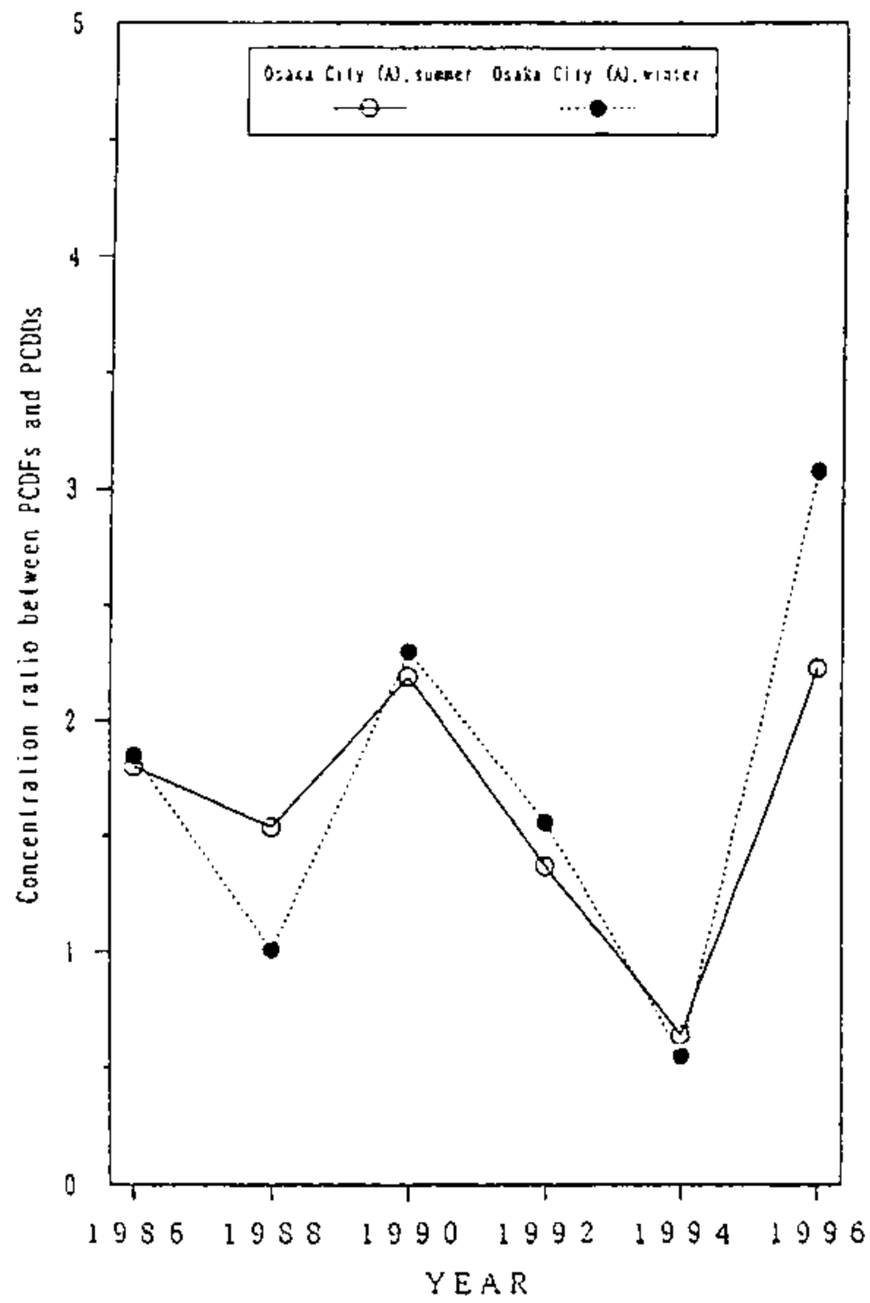


Fig. 3-3 Annual change of concentration ratio between PCDFs and PCDDs in Osaka City(A)

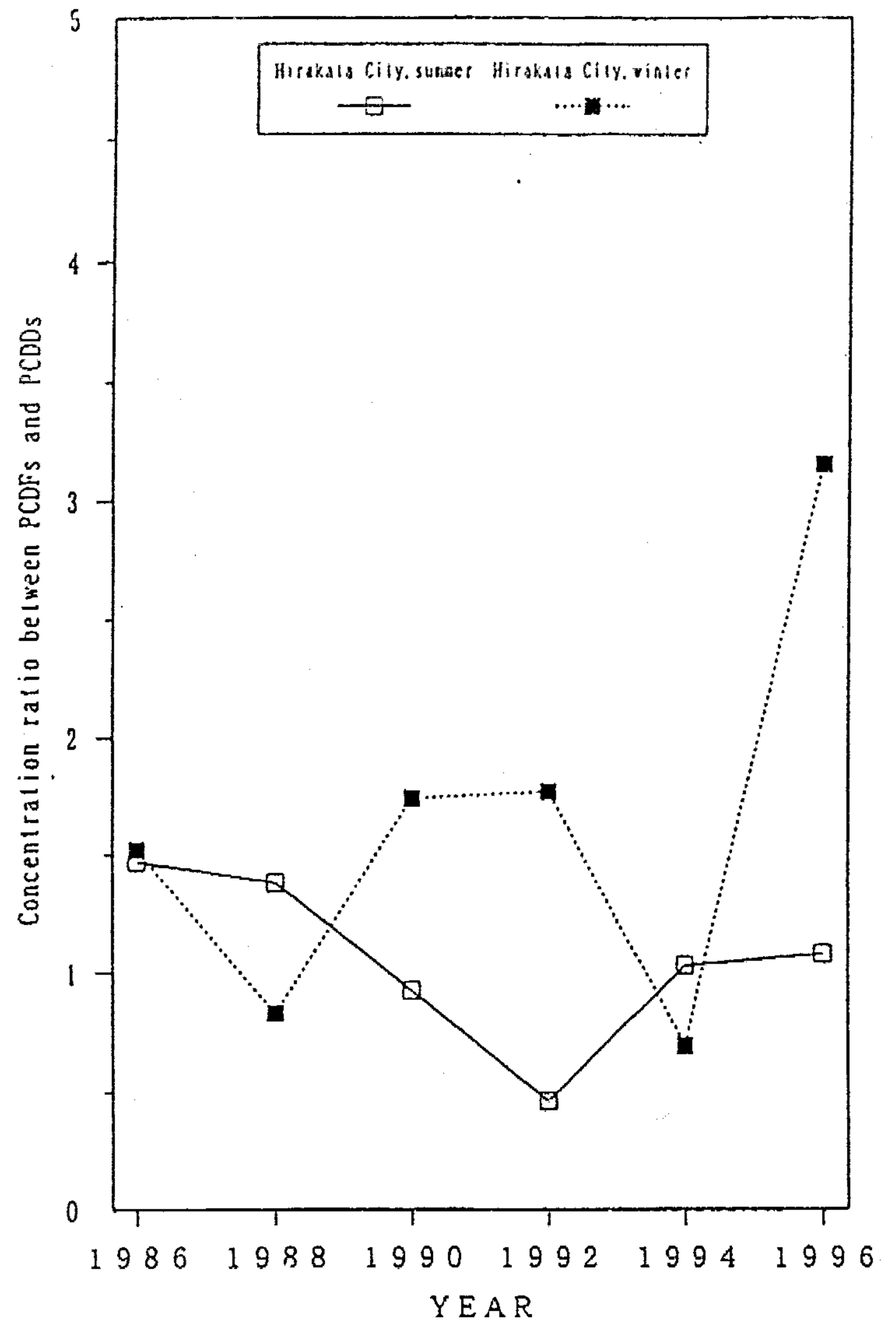


Fig. 3-4 Annual change of concentration ratio between PCDFs and PCDDs in Hirakata City.

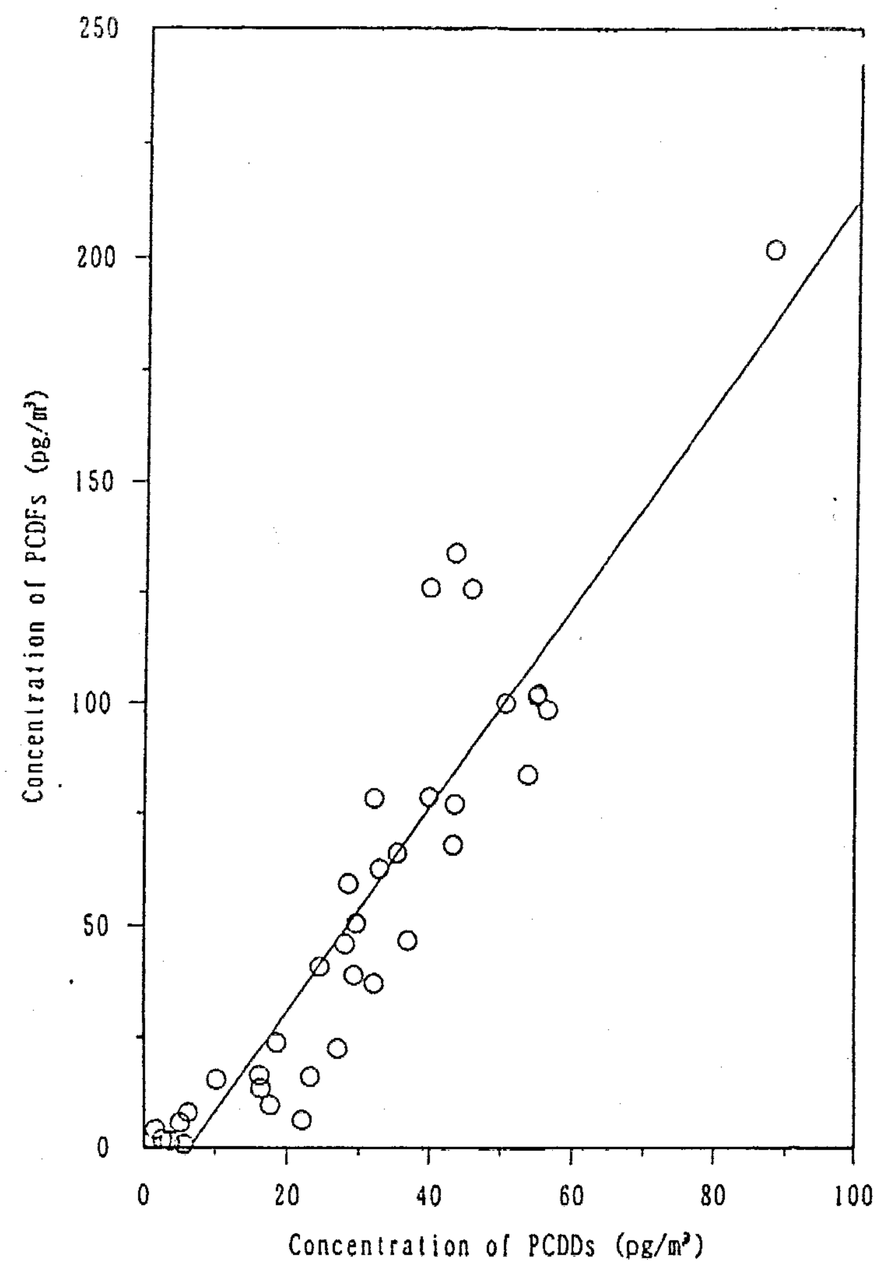


Fig. 3-5 Concentration of PCDDs in winter vs. concentration of PCDFs in winter.

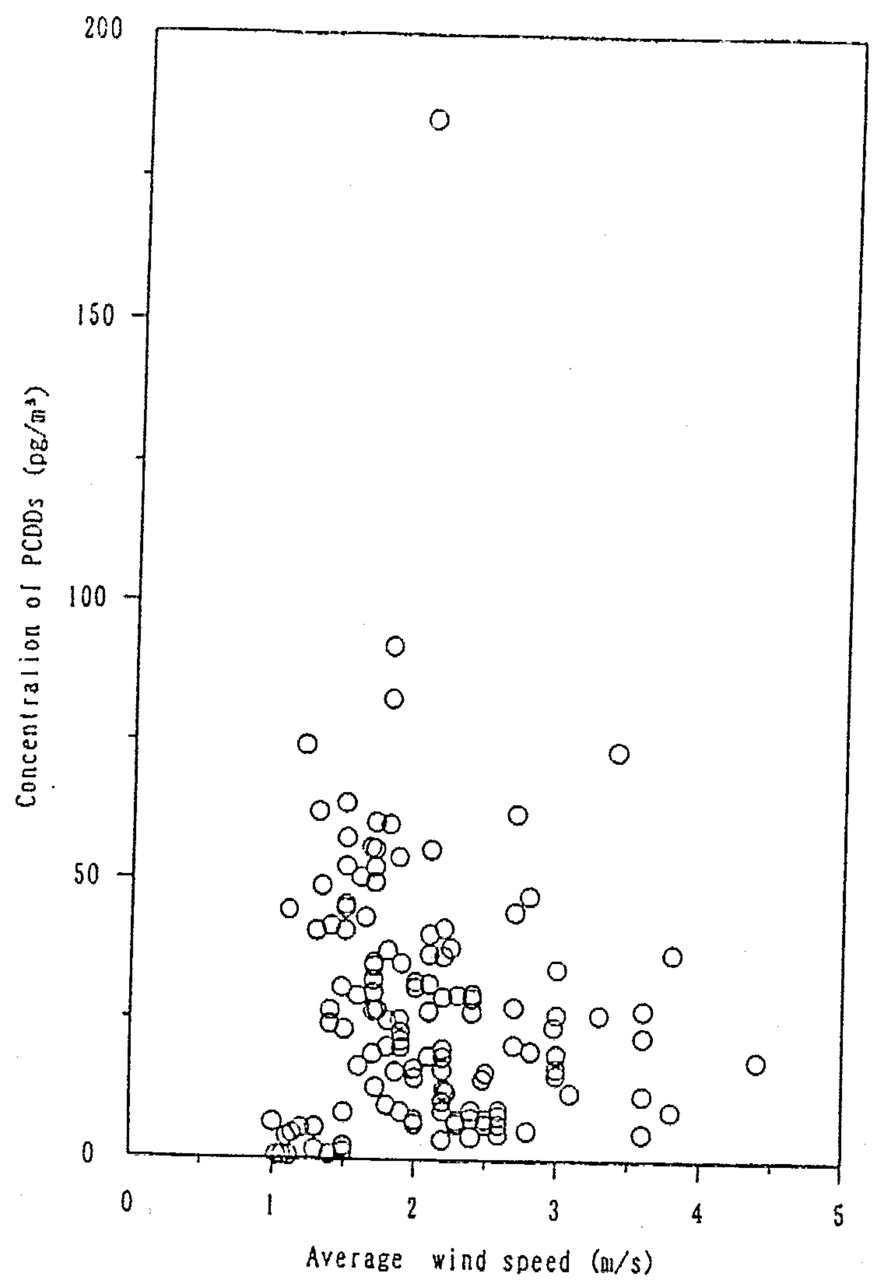


Fig. 3-6 Average wind speed vs. concentration of PCDDs.

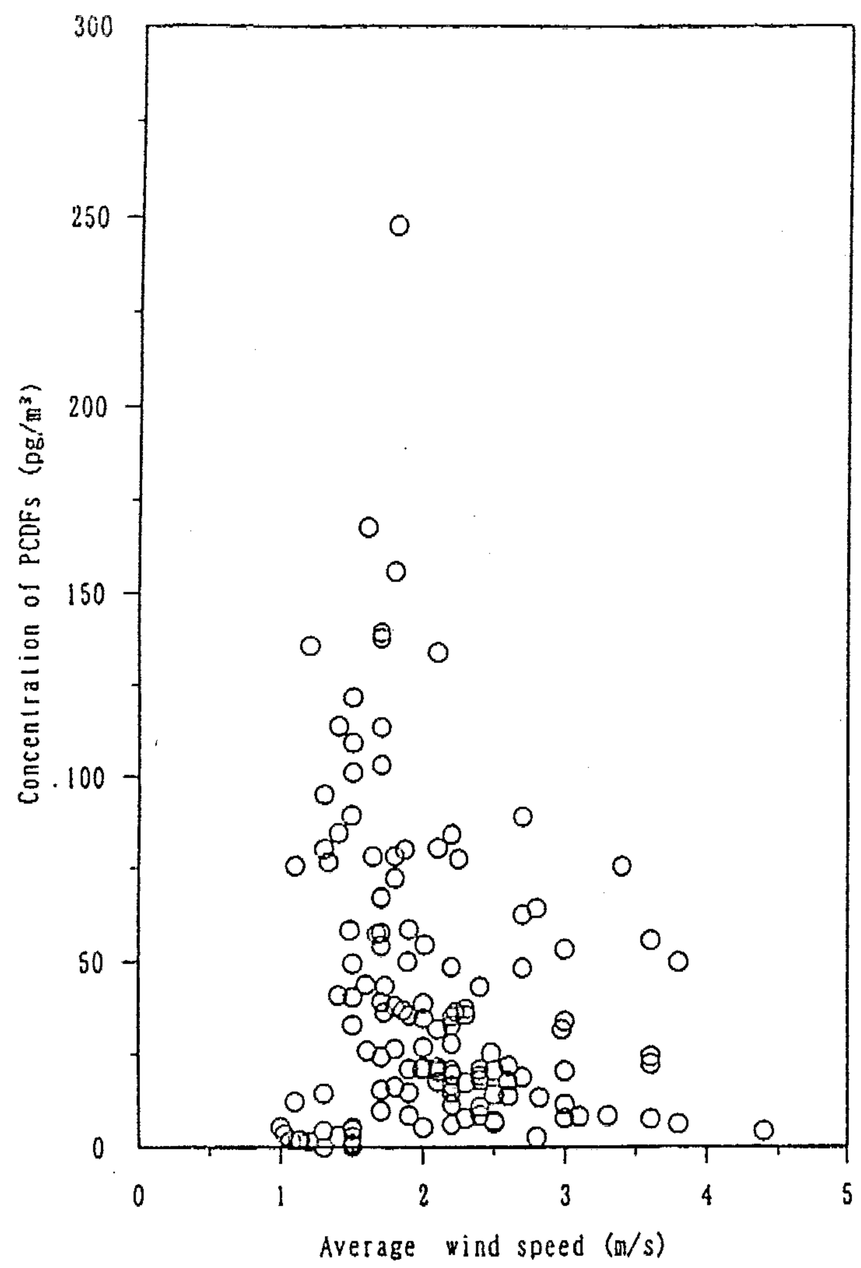


Fig. 3-7 Average wind speed vs. concentration of PCDFs.

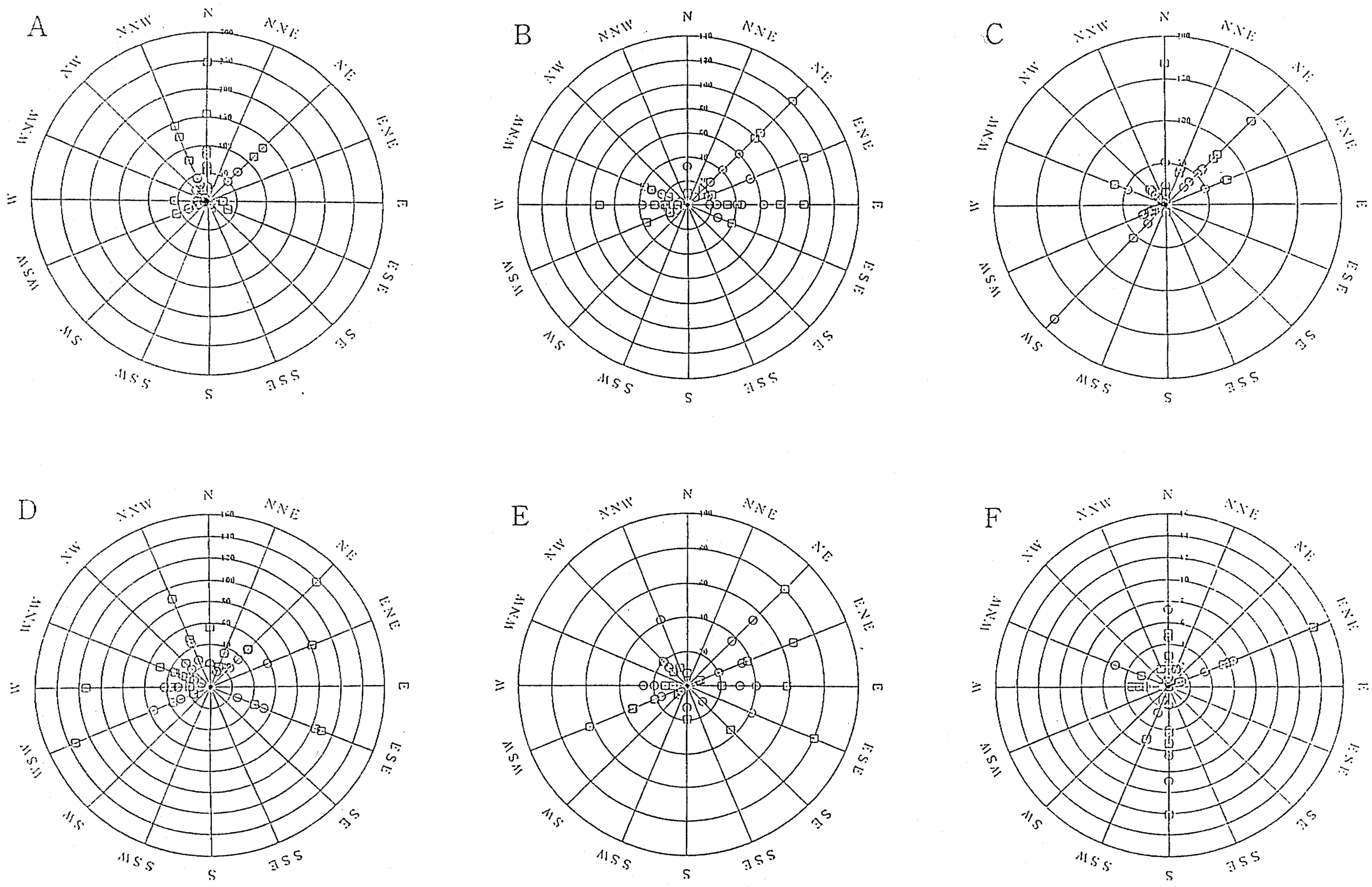


Fig. 3-8 Main wind direction vs. concentrations of PCDDs(○) and PCDFs(□) (pg/m³).

A:Osaka City(A) B:Osaka City(B) C:Hirakata City D:Sakai City(A)

E:Sakai City(B) F:Minamikawachigun.

３．３．８．４　堺市Ａ

この地点では、Fig. 3-8 から比較的多くの風向でまんべんなく高濃度が検出されていた。この地点では、北の方角 5.9 km の位置に 600 トン/日の焼却能力を持つ都市ごみ焼却施設が、南南西の方角 9 km 程度の位置に 600 トン/日の焼却能力を持つ都市ごみ焼却施設があるが、本調査ではこれらの影響は明確ではなかった。本地点は工業地帯近傍のため工場からの汚染も考えられ、今後も継続的に環境濃度を調査していく必要があると考えられた。

３．３．８．５　堺市Ｂ

この地点でも堺市 A 地点と同様に、比較的多くの風向で高い濃度で検出されており、今後も継続的に環境濃度を調査していく必要があると考えられた。

３．３．８．６　南河内郡

この地点では半径 5 km 以内にごみ焼却場などの予想される発生源が見られない。検出濃度が低く、本調査におけるバックグラウンド地域として適当であったと考えられる。ただ比較的広い風向でほぼ同じ濃度レベルで検出されていた。

３．３．９　浮遊粉じん濃度と PCDDs、PCDFs 濃度の相関

浮遊粉じん濃度と PCDDs、PCDFs 濃度の相関について調べた。過去の全データでは浮遊粉じん濃度との相関は PCDDs が r=0.502 、PCDFs が r=0.534 であり、まずまずの相関があった。ただ PCDDs、PCDFs とも年によっては、r=0.9 程度と相関が高かったり、r=0.3 程度と相関が低いことがあった。これは、浮遊粉じんの質、例えば炭素分が多い・少ないなどにより、ダイオキシン類の浮遊粉じんへの吸着しやすさが異なるため、年によってあるいは地域によって相関の度合いが異なるためではないかと考えられた。

今後は、浮遊粉じんの質を簡便に判定する方法を開発し、浮遊粉じんの質がダイオキシン類の粉じんへの吸着にどのような影響を及ぼすかについても検討する必要がある。

３．３．１０　環境大気中の PCB 調査について

ダイオキシン類特別措置法では、PCBを含めてダイオキシン類としている。兵庫県立公害研究所が開発した方法により、我々が大阪府公害監視センター屋上で行った環境大気調査によれば[12)]、PCBは 0.51～1.04 ng/m^3 の濃度で検出された。同族体別では、二・三・四・五塩化物が 100～400 pg/m^3 程度、一及び六塩化物は 20 pg/m^3 程度、七・八・九・十塩化物は 1 pg/m^3 程度であった。他の全国２０地点も同様な結果であった。

こうした結果を受け、大気中PCB濃度は環境省により、平成１２年度からは毎年調査されている[13)]。この結果によれば、平均値レベルでは、平成１６年度はPCB総量で 100～200

pg/m^{3}程度となっているが、検出最大値では 3300 pg/m^{3}と依然高い。よって、環境省では、全地球的な汚染監視の観点からもモニタリングの継続が必要とし、また、PCB類の分解処理が始まっているので、この効果・影響の監視も必要としている[13)]。

結論

環境大気中のダイオキシン類は、TEQ 濃度では五、六塩化物が主である。また、ダイオキシン類の濃度は、風速や風向など気象条件の影響を受ける。

文献

１）森田昌敏：ダイオキシンの化学とその毒性, pp15-19, [化学], 52 (1997)

２）桑田一弘、山下幸康：環境大気中のダイオキシン類の分析法及び分析法の問題点, 環境化学, 1, 359-370 (1991)

３）公害研究対策センター：官公庁公害専門資料, 137-144 (1997)

４）Abad, E., Caixach, J. and Rivera, J.:PCDD/PCDF from emission sources and ambient air in North east Spain, *Chemosphere*, 35, 453-463 (1997)

５）Bolt, A. and de Jong. A. P.J.M.:Ambient air dioxin measurement in the Netherlands, *Chemosphere*, 27, 73-81 (1993)

６）山本　武：都市ごみ焼却施設周辺でのダイオキシンに対する直接暴露と影響評価, 環境化学, 1, 305-312 (1991)

７）黒川陽一、松枝隆彦、大崎靖彦、柳川正男：大気降下物中のダイオキシン類, 環境化学, 2, 849-855 (1992)

８）宮田秀明、青笹　治、間瀬由香里、太田荘一、河野節巳、浅田正三：都市廃棄物焼却場におけるダイオキシン類の発生実態, 環境化学, 3, 458-459 (1993)

９）脇本忠明、林　秀憲、山田　寿、松田宗明：小型焼却炉残灰中の PCDDs/DFs, 環境化学, 4, 398-399 (1994)

10）脇本忠明：いまダイオキシン問題を考える, pp12-14, [化学], 52 (1997)

11）長山淳哉：ダイオキシンによる環境・食品汚染, pp108-109, [しのびよるダイオキシン汚染], 講談社 (1994)

12）西村貴司、今村清　他４名：平成９年度化学物質環境調査（大気中 PCB）結果報告書又は、環境庁：平成 10 年版化学物質と環境　(1998)

13）環境省：化学物質環境実態調査を読み解くための市民ガイドブック２００６　(2006)

第４章　環境大気中のクロロピクリンの分析

４．１　はじめに

クロロピクリン（トリクロロニトロメタン）は倉庫や土壌のくん蒸剤として広く使用されているが、強い毒性が指摘されている。クロロピクリンの蒸気圧は 20 ℃ で 20 mmHg と高いため、くん蒸処理後、大気中へ拡散する可能性があり、クロロピクリンの大気環境中の濃度を把握するための測定法の確立が必要であるが、環境大気の測定法は薩摩林ら[1)]、渡辺[2)] の他ははとんど報告されていない。

薩摩林らの方法[1)]はテドラーバックに採取したクロロピクリンの一部を直接GCに注入してFID又はECDによって定量するものである。この方法はクロロピクリンでくん蒸消毒を行った比較的高濃度の汚染地域の分析に適しているが、一般環境中の微量のクロロピクリンの定量は困難である。この問題点を解決するため渡辺[2)] は固体吸着剤によるクロロピクリンの捕集を検討して、ポラパックTで 0.05 μg/m^3～ 10 mg/m^3 の濃度の分析ができる可能性があることを示している。

本章ではクロロピクリンの捕集剤として Carbosieve G を用い、捕集したクロロピクリンを溶媒抽出して GC/MS 分析する方法について検討し、大気中の ng/ℓ レベルのクロロピクリンを分析する方法を開発した結果を述べる。

４．２　実験方法

４．２．１　試薬と標準溶液の調製

ベンゼンは和光純薬工業製の残留農薬試験用を、４－ブロモフルオロベンゼンは東京化成工業製の一級試薬を用いた。クロロピクリンをベンゼンで希釈して 100 mg/ℓ の標準原液を作製した。この標準原液を適宜希釈して検量線用標準溶液とした。内標準４－ブロモフルオロベンゼンはベンゼンで希釈して 100 mg/ℓ とした。

４．２．２　捕集管とその調製

ガラス管（5cm long, 3mm i.d.）にスペルコ製の Carbosieve G(60-80 mesh)を 60 mg 充填したものを捕集管とした。捕集管の両端には石英ウールを詰めた。捕集管は窒素気流中 200 ℃ で一昼夜エージングし、調製後の捕集管は両端を真鍮製キャップ(Swagelok 製)で密栓し、活性炭入りデシケータ中に保存した。

４．２．３　試料採取方法

捕集管をハンディーサンプラーに接続し、大気試料を 500 mℓ/min で 100 ℓ 吸引した。試料捕集後の捕集管は４．２．２の方法で保存した。

４．２．４　分析操作

試料を捕集した捕集剤を試験管に移し、ベンゼン 1 mℓ を加え密栓後、１５分間超音波抽出を行った。これに内標準４－ブロモフルオロベンゼン 0.5 μg を加えた。このうち 1 μℓ を GC/MS に注入した。

４．３　結果と考察

４．３．１　GC/MS 分析条件の検討

GC の分離カラムとして DB-5、DB-624、DB-WAX を使用し、抽出溶媒として *n*-ヘキサン、トルエン、ベンゼン、メタノールを使用することを検討した。その結果、*n*-ヘキサンではクロロピクリンとの分離は良好であったものの回収率が低く、トルエン、メタノールではクロロピクリンのピークと重なり正確な定量は困難であった。そこで、回収率が比較的高く、クロロピクリンとの分離が良好なベンゼンを抽出溶媒とし、カラムは DB-624 を使用することとした。GC/MS の分析条件を Table 4-1 に示す。また、標準物質のマススペクトルを Fig. 4-1 に、SIM クロマトグラムを Fig. 4-2 に示す。

Table 4-1 Operational conditions for GC/MS

Gas chromatograph	HP5890Ⅱ
Mass spectrometer	HP5971A
Column	J&W DB-624 (30 m×0.25 mm i.d., df=1.4 μm)
Carrier gas	He (1.0 ml/min)
Oven temperature	60 ℃(1min)-20 ℃/min-100 ℃-10 ℃/min-180 ℃(5min)
Injection temperature	180 ℃
Interface temperature	270 ℃
Injection mode	Splitless (purge-off time 1min)
Monitor ion (m/z)	chloropicrin 117, 119, 82
	4-bromofluorobenzene 174, 176, 95

４．３．２　破過容量の検討

４．２．２で調製した捕集管２本を直列につなぎ、前段にクロロピクリン 1 μg を添加し、清浄空気 1000 ℓ を通気した後、２本の捕集管につきそれぞれ分析した。この結果、後段の捕集管からはクロロピクリンは検出されず、空気 100 ℓ 程度の通気なら破過しないと考えられた。

４．３．３　検量線

標準溶液 0.1～10 mg/ℓ の 1 μℓ を GC/MS に注入し、得られたピーク面積から内標準法により検量線を作成したところ、この濃度範囲につき良好な直線性が得られた。

４．３．４　添加回収及び定量下限の検討

クロロピクリン 0.3～3 μg を捕集管に添加し、清浄空気 100 ℓ を通気した後、４．２．４に示す方法で分析した。回収率は４．３．３で示した方法で作成した検量線を用いた。各添加量につき４回ずつ分析し、0.3～1 μg の添加量について得られた標準偏差から検出力を求め、その平均値の１０倍を定量下限とした[3)]。結果をTable 4-2 に示す。平均回収率は 86.5～108 % と良好で変動係数も 5 % 程度であった。定量下限は大気 100 ℓ の採取として 5.7 ng/ℓ であった。

Table 4-2 Recovery on 4runs

Amount added (μg)	Recovery (%)	R.S.D. (%)
0.3	108	5.0
0.5	91.7	5.0
1.0	86.5	5.3
3.0	90.1	5.4

４．３．５　試料の保存性の検討

クロロピクリン 0.5 μg を捕集管に添加し、窒素で溶媒を除去した捕集管を４．２．２に示す方法で密栓し、冷蔵庫に４日保存した後分析した。その結果、３試料の平均回収率は 91.4 % と良好で、保存性の良いことがわかった。

４．３．６　実試料への適用

大阪府公害監視センター屋上で大気 100 ℓ を採取した。SIM クロマトグラムを Fig. 4-3 に示す。２検体につきクロロピクリンは検出されなかった。

本研究は環境庁保健調査室委託の平成５年度化学物質分析法開発調査の一環として行ったが、翌平成６年度には環境庁により本測定方法を用いて１７地点で全国調査が行われた[4)]。

これによると、いずれの地点でもクロロピクリンは不検出であった。また、平成１５年度にも本方法を用い、全国８地点で、検出下限を 220 ng/m^3 として調査が行われたが[5)]、いずれの地点でもクロロピクリンは不検出であった。しかし、平成１６年度ＰＲＴＲデータ[6)]では、クロロピクリンの届出排出量は、大気で 3042 kg/年と高く、また現在でも田畑でクロロピクリンを散布した時に、周辺住民が体調をくずしたというTVニュースを見かける。クロロピクリンの汚染はこうした地域性の強いものと思われるが、苦情発生時には本研究で開発した分析法が効力を示すと思われる。

結論

環境大気中のクロロピクリンを、Carbosieve G で捕集し、溶媒抽出後 GC/MS 分析することで、ng/ℓ レベルの分析ができる。

文献

１）薩摩林　光、中沢雄平：環境中クロロピクリンの測定法, 分析化学, 28, 189 (1979)

２）渡辺高志：固体吸着法による大気中の土壌くん蒸剤の捕集方法, 分析化学, 39, T77 (1990)

３）西村貴司、多田桂子、今村　清：GC/MS による環境大気中のクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類の分析, 環境化学, 6, 339-346 (1996)

４）平成８年版　環境白書, p152, 環境調査（大気系）結果, 環境庁（1996)

５）環境省 HP:化学物質と環境　平成１５年度初期環境調査結果　(2004)

６）経済産業省・環境省：平成１６年度ＰＲＴＲデータの概要　(2006)

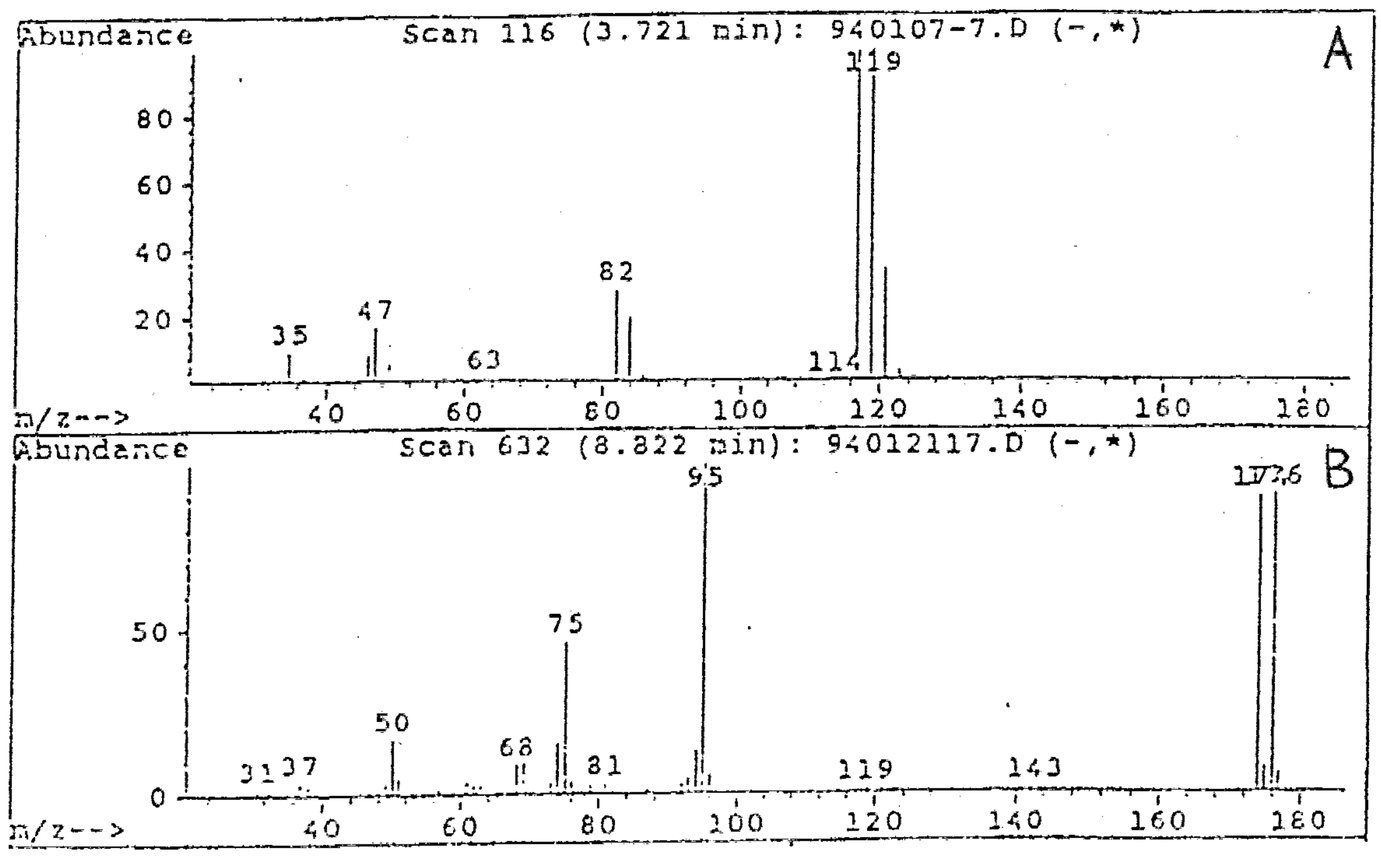


Fig. 4-1 Mass spectra of the standard substances.

A:chloropicrin B:4-bromofluorobenzene.

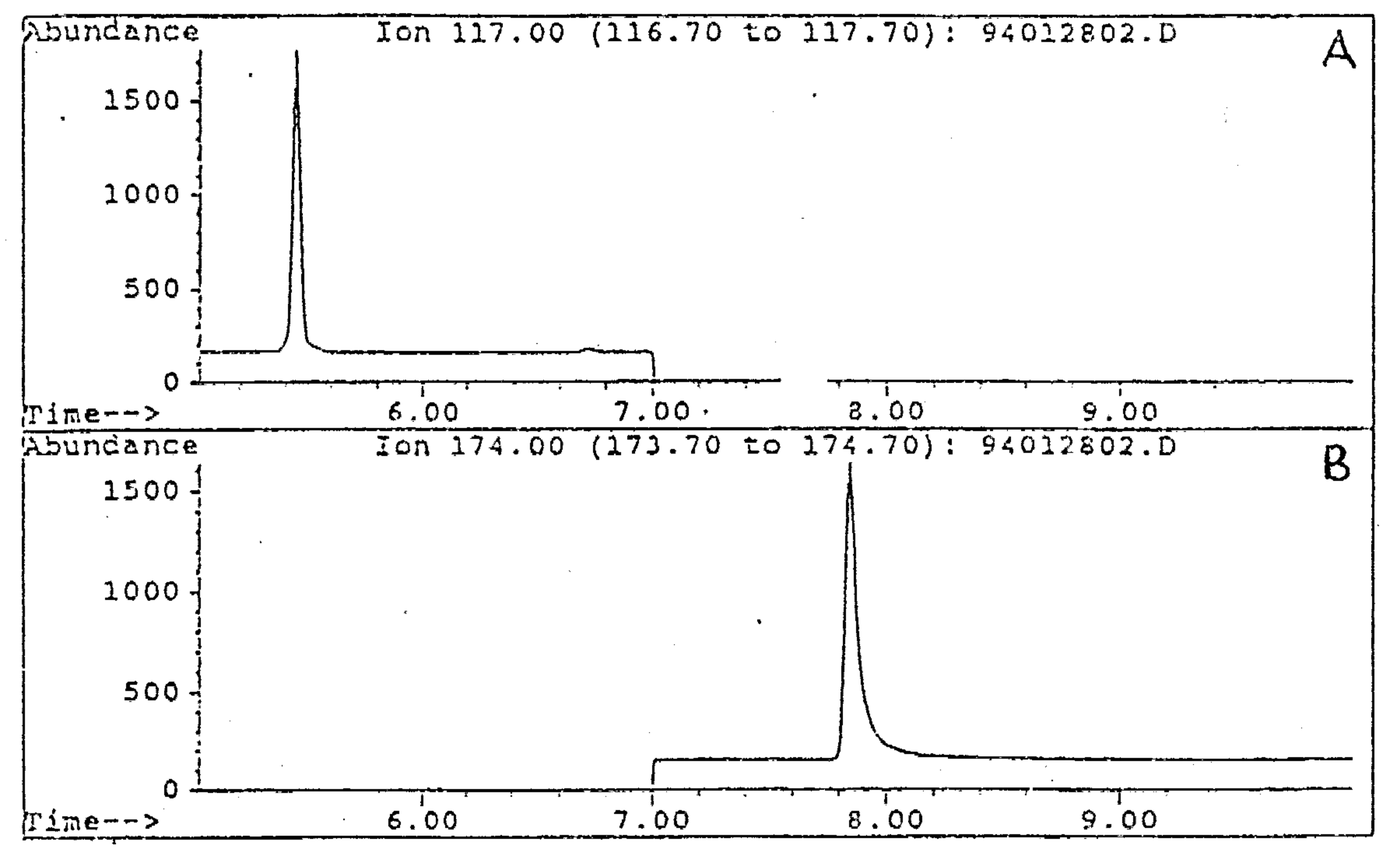


Fig. 4-2 SIM chromatograms of the standard substances.

A:chloropicrin B:4-bromofluorobenzene.

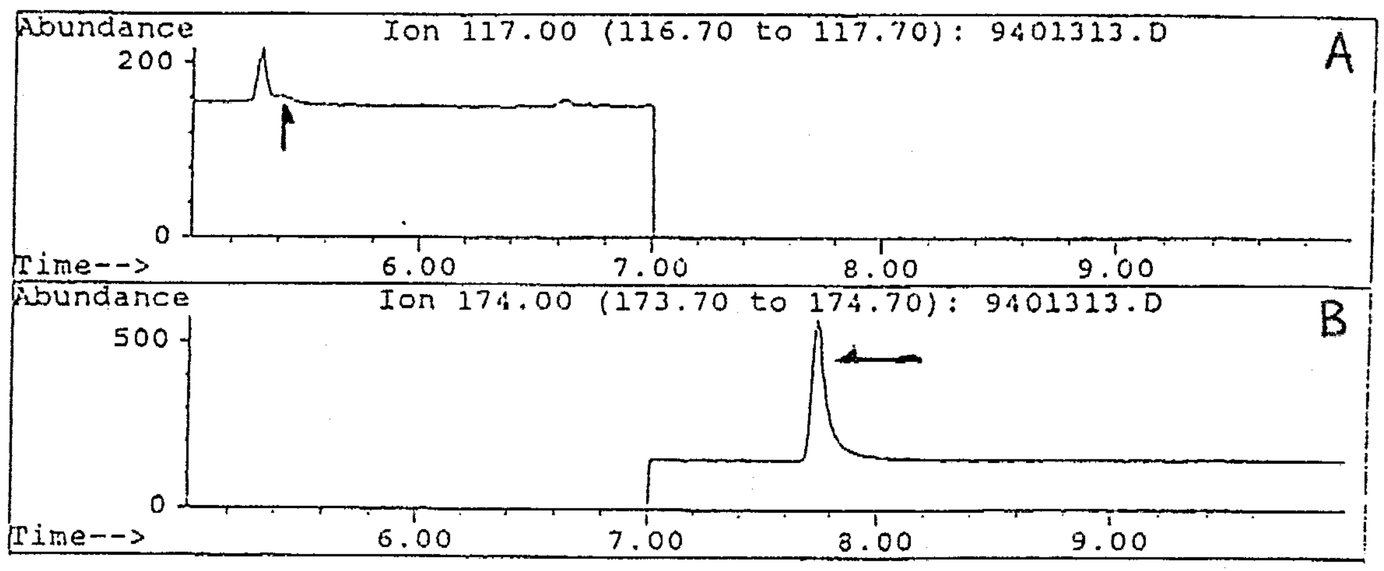


Fig. 4-3 SIM chromatograms in an air sample.
A:chloropicrin B:4-bromofluorobenzene.

第５章　排ガス中のクロロニトロベンゼンの分析

５．１　はじめに

大阪府においては、「大阪府生活環境の保全等に関する条例」を定め、平成６年１１月からこの新条例により、クロロニトロベンゼンやアニリン類[1)]等の有害化学物質に対し規制を講じることとなり、これらの物質の測定法の確立が必要となった。

クロロニトロベンゼンやそれに構造上類似した化合物の分析は行われているが[2)、3)]、主に環境大気を対象にしたものであり、排ガス試料の測定法はあまり見られない。従って、排ガス試料の測定に適用するには、サンプリング方法も含めた改良が必要となる。

そこで、排ガス特有の水分の影響を考慮したサンプリング方法を検討し、また分析方法もガスクロマトグラフ一質量分析計（GC/MS）のほか、条例化された場合、より多くの分析機関での対応ができるように、アルカリ熱イオン化検出器を装備したガスクロマトグラフ(GC/FTID)による分析方法も検討した。

本章では、簡便な試料捕集方法により 30 % もの水分を含む排ガスにも適用でき、なおかつ試料の保存性もよいクロロニトロベンゼンの分析方法を開発した結果を述べる。

５．２　実験方法

５．２．１　試薬及び標準溶液の調製

n-ヘキサンは和光純薬工業製の残留農薬試験用を用いた。*o*-クロロニトロベンゼン、*m*-クロロニトロベンゼン、*p*-クロロニトロベンゼンは東京化成工業製、内標準のデカノニトリルは Aldrich 製を用いた。*o*-クロロニトロベンゼン、*m*-クロロニトロベンゼン、*p*-クロロニトロベンゼンを *n*-ヘキサンで希釈して 1000 mg/ℓ 程度のクロロニトロベンゼン標準原液を調製した。これを密封して冷暗所に保存した。使用時に標準原液を *n*-ヘキサンで希釈して、クロロニトロベンゼン濃度が数～数十 mg/ℓ 程度になるように標準溶液を調製した。また、デカノニトリルも *n*-ヘキサンで希釈して 1000 mg/ℓ 程度の溶液とし、これをデカノニトリル標準液とし、密封して冷暗所に保存した。

５．２．２　捕集管

粒径 50 μm のスチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂 265 mg を充填した SEP PAK PS2 カートリッジ（Waters 社製）を *n*-ヘキサン 5 mℓ で洗浄した後、高純度窒素ガスを通気して乾燥させて捕集管とした。捕集管は両端を密封して冷暗所に保存し、運搬の際には遮光できるようにネジ付ガラス管に入れた。

５．２．３　試料採取方法

試料採取には、捕集管と流量調整コック、吸引ポンプ、流速計、積算流量計の順にシリ

コンチューブで接続した装置を用いた。流量調整コックで 1 ℓ/min 程度となるように流量を調節し、３０分間試料ガスを吸引した。採取後の捕集管は両端を密栓してネジ付ガラス管に入れて保存した。

５．２．４　分析操作

捕集管に *n*-ヘキサンを緩やかに通して溶出液量が 4 mℓ になるまでクロロニトロベンゼンを溶出させる。これに内標準のデカノニトリル標準液を適量（ 1000 mg/ℓ、10 μℓ ）添加して分析用試料溶液とした。これを GC/MS 及び GC/FTID で分析した。GC/MS の分析条件を Table 5-1 に、GC/FTID の分析条件を Table 5-2 に示す。

Table 5-1 Operational conditions for GC/MS

Gas chromatograph	HP5890 (Hewlett-Packard)		
Mass spectrometer	HP5970 (Hewlett-Packard)		
Column	J &W DB-5(30 m×0.25 mm i.d., df=0.25 μm)		
Carrier gas	He 8 psi		
Oven temperature	50 ℃ (2min)-20 ℃/min-140 ℃ (1min)-5 ℃/min-250 ℃(5min)		
Injection temperature	230 ℃		
Injection mode	Splitless		
Purge-off time	1.5min		
Injection volume	1 μl		
Ion source temperature	250 ℃		
Ionization voltage	70 V		
Monitor ion(m/z)	CNBs	157,	111
	decanonitrile	110,	124

Table 5-2 Operational conditions for GC/FTID

Gas chromatograph	HP5880 (Hewlett-Packard)
Column	J &W DB-17(30 m×0.25 mm i.d., df=0.25 μm)
Carrier gas	He 1～2 ml/min
Oven temperature	50 ℃ (1min)-20 ℃/min-140 ℃-5 ℃/min-250 ℃(5min)
Injection temperature	230 ℃
Injection mode	Splitless
Purge-off time	1.5min
Injection volume	1 μl
Detector temperature	250 ℃

５．３　結果と考察

５．３．１　GC/MS 及び GC/FTID の分析条件の検討

GC に使用するカラムとして DB-5、DB-17、DB-1701、DB-1301 を用いて分離条件等を

検討した。その結果いずれも分析対象物質を分離できることがわかった。本報告ではGC/MSにはDB-5を、GC/FTIDにはDB-17を使用した。

なお、製造工程から考えてクロロニトロベンゼンとの共存が予想されるアニシジン、ニトロアニソールとクロロニトロベンゼンとの分離を確認した。

クロロニトロベンゼンのマススペクトルをFig. 5-1に示す。いずれもm/z=111と157のイオン強度が強く、妨害もないのでこれらをモニターイオンに選んだ。そして定量にm/z=157、確認にm/z=111を用いた。GC/MSのSIMクロマトグラムをFig. 5-2に、GC/FTIDのクロマトグラムをFig. 5-3に示す。

５．３．２　測定値の再現性の検討

内部標準を加えた標準溶液を繰り返し測定し、測定値（標準溶液中のクロロニトロベンゼンの面積値/標準溶液中の内標準の面積値）の再現性を調べた。*p*-クロロニトロベンゼンについての結果をTable 5-3に示す。いずれも相対標準偏差（R.S.D.）が数%の良好な結果が得られた。

Table 5-3 Reproducibility of relative peak area

	Relative standard deviation (%)	
	GC/MS	GC/FTID
p-chloronitrobenzene	6.2	3.9
Concentration (mg/l)	0.85	2.0
Number of reproduction	5	5

５．３．３　破過容量の検討

ガスクロマトグラフ法における保持容量の温度依存性に基づく外挿法により、捕集管1個当たり（充填量 265 mg ）の破過容量を求めた。結果をTable 5-4に示す。 30 ℓ 程度の吸引量では破過の心配はないことがわかった。

Table 5-4 Breakthrough volume of the cartridge

Temperature (℃)	Breakthrough volume (l)
30	3.21×10^3
40	1.36×10^3
50	5.76×10^2

５．３．４　*n*-ヘキサンによる溶出量の検討

捕集管からクロロニトロベンゼンを溶出させるのに必要な *n*-ヘキサンの量を検討した。洗浄乾燥後の捕集管にクロロニトロベンゼンを 10 μg 程度を添加し、*n*-ヘキサン 0.5 mℓ ずつで溶出し、GC/FTIDでその回収率を調べた。結果をTable 5-5に示す。*n*-ヘキサン溶出量は 2 mℓ でよいことがわかった。本報告では *n*-ヘキサン溶出量は 4 mℓ とした。

Table 5-5 Sample recovery test

	Amount (μg)		
Fraction of *n*-hexane	*o*-chloronitrobenzene	*m*-chloronitrobenzene	*p*-chloronitrobenzene
0.0-0.5ml	10.35	9.85	9.67
0.5-1.0ml	0.04	0.05	0.09
1.0-1.5ml	0.01	0.01	0.01
1.5-2.0ml	0.00	0.00	0.01
2.0-2.5ml	0.00	0.00	0.00
Total (μg)	10.40	9.91	9.78
Recovery (%)	95.7	91.2	89.9

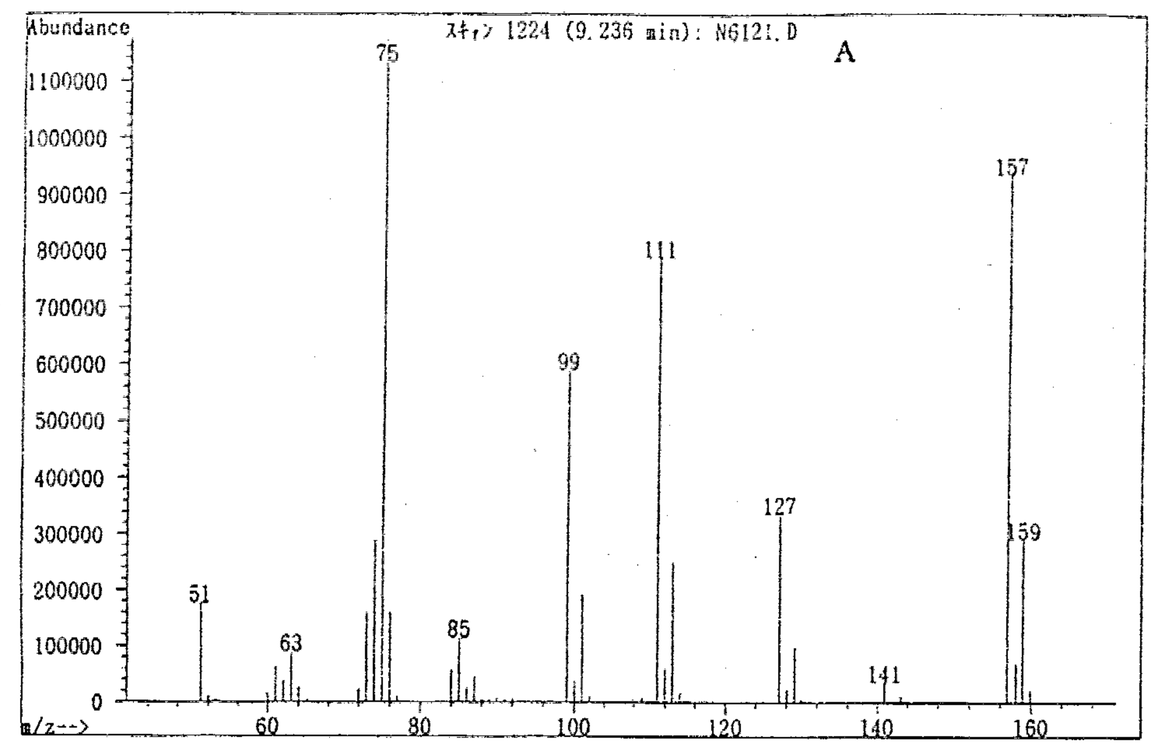
５．３．５　検量線

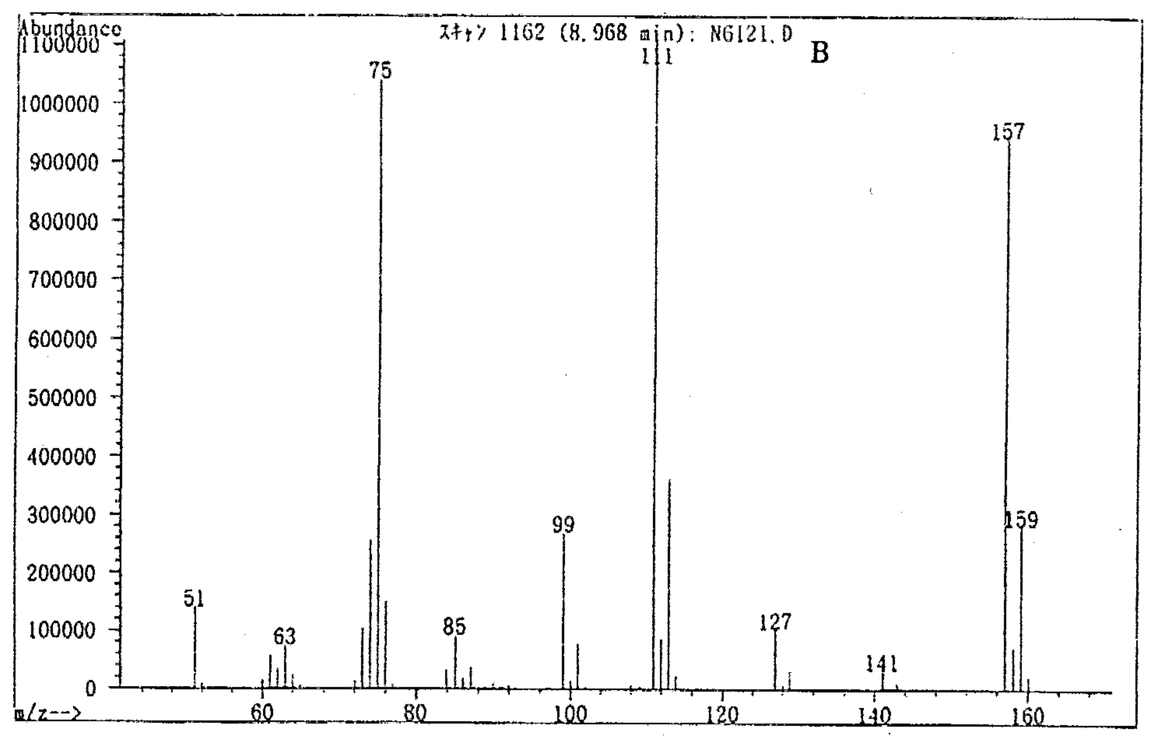
GC/MS 法の絶対検量線法による検量線を Fig. 5-4 に、内標準法による検量線を Fig. 5-5 に、GC/FTID 法の検量線（*p*-クロロニトロベンゼン）を Fig. 5-6 に示す。これによると、GC/MS では機器が安定であれば絶対検量線法でも良好な直線性が得られることがわかった。ただし、GC/FTID 法については、ベースラインのドリフトがあり、本報告では絶対検量線法の検討は行っていない。なお、実際の定量では両法とも内標準法を用いた。

５．３．６　定量下限の検討

本分析法における対象３物質の定量下限について検討した。３物質をGC/MS法では0.903～1.695 μg の範囲で、GC/FTID法では 2.160～6.784 μg の範囲でマイクロシリンジで捕集管に添加し、窒素を通気して溶媒を除去した後*n*-ヘキサンで溶出させ、内標準を添加して試料を作製した。この方法で同一の添加量につき４回分析した。得られた標準偏差から検出力を求め、検出力の１０倍を定量下限として大気 30 ℓ 吸引時の定量下限値を計算した[4)]。同時に分析精度、添加回収率を求めた。GC/MS法による結果をTable 5-6 に、GC/FTID法による結果をTable 5-7 に示す。

定量下限は、*o*-クロロニトロベンゼンが 28.1 μg/m^3 (GC/MS)、155 μg/m^3 (GC/FTID)、*m*-クロロニトロベンゼンが 46.2 μg/m^3 (GC/MS)、200 μg/m^3 (GC/FTID)、*p*-クロロニトロベンゼンが 37.6 μg/m^3 (GC/MS)、166 μg/m^3 (GC/FTID) であり、排ガス試料の分析に十分適用できることが示された。また相対標準偏差はGC/FTID法の 2 μg 添加以外はいずれも数%以内と良好で、平均回収率もほとんど 80 % 以上あり良好な結果であった。





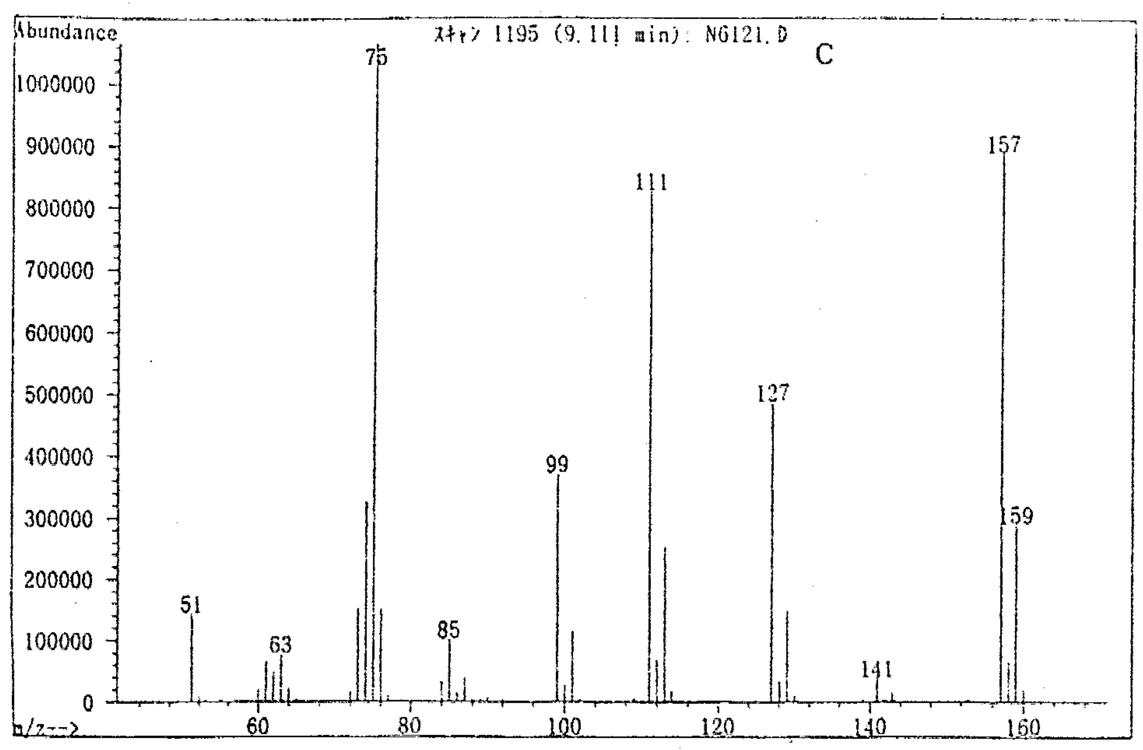


Fig. 5-1 Mass spectrum of CNB s .

A: *o*-chloronitrobenzene B: *m*-chloronitrobenzene C: *p*-chloronitrobenzene.

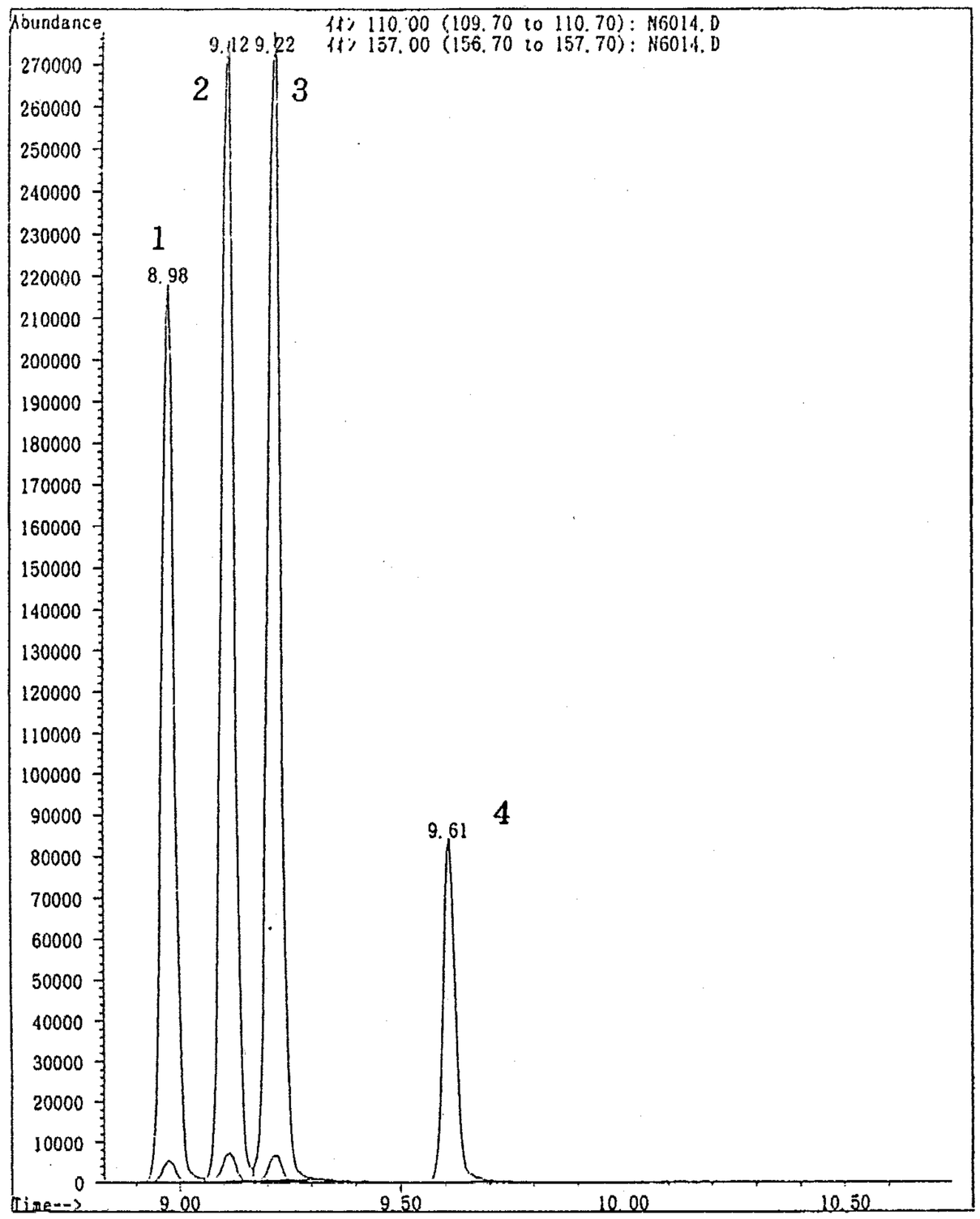


Fig. 5-2 SIM chromatogram by GC/MS.

1: *m*-chloronitrobenzene 2: *p*-chloronitrobenzene 3: *o*-chloronitrobenzene 4: decanonitrile.

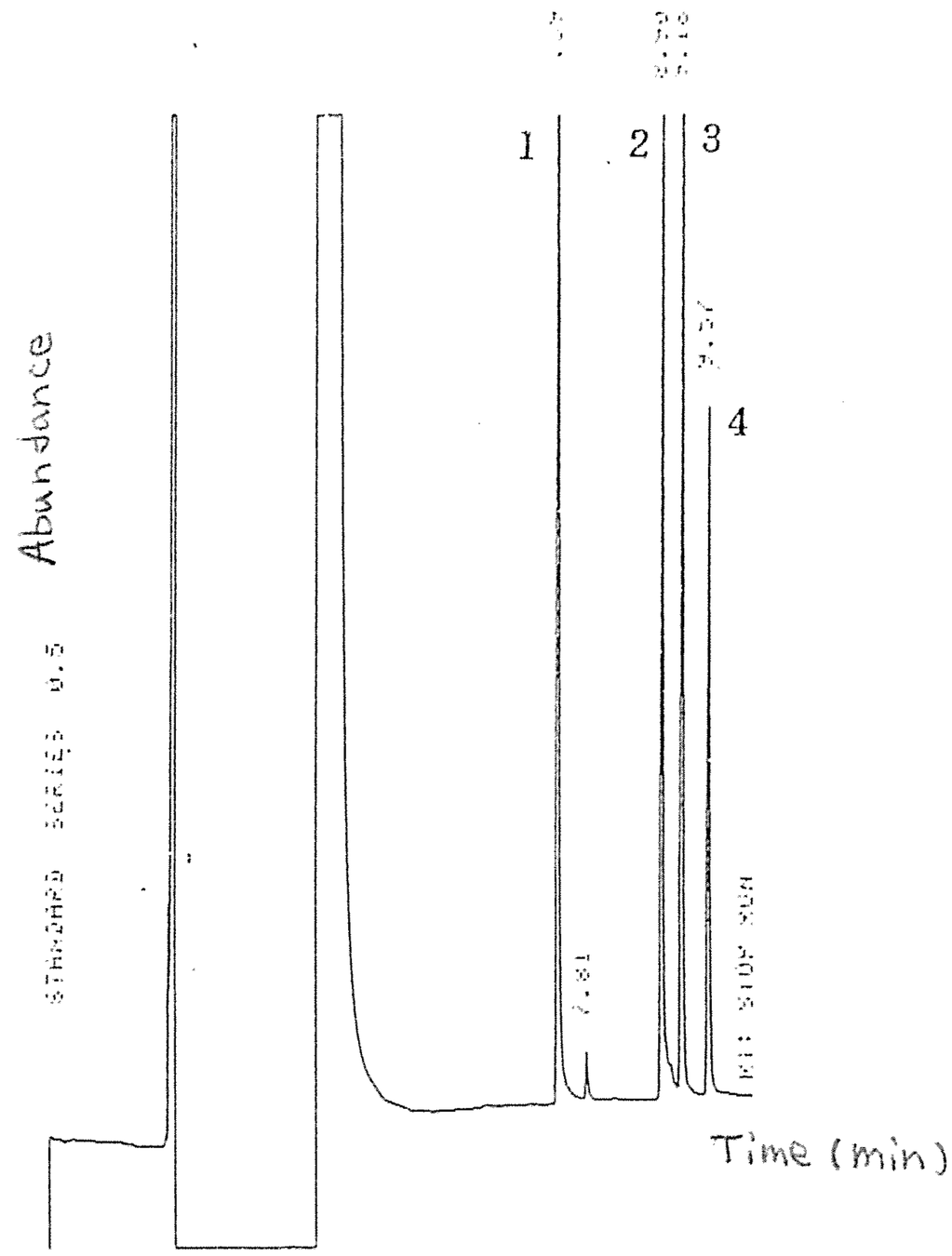


Fig. 5-3 Chromatogram by GC/FTID.

1:decanonitrile 2: *m*-chloronitrobenzene 4: *p*-chloronitrobenzene 4:*o*-chloronitrobenzene.

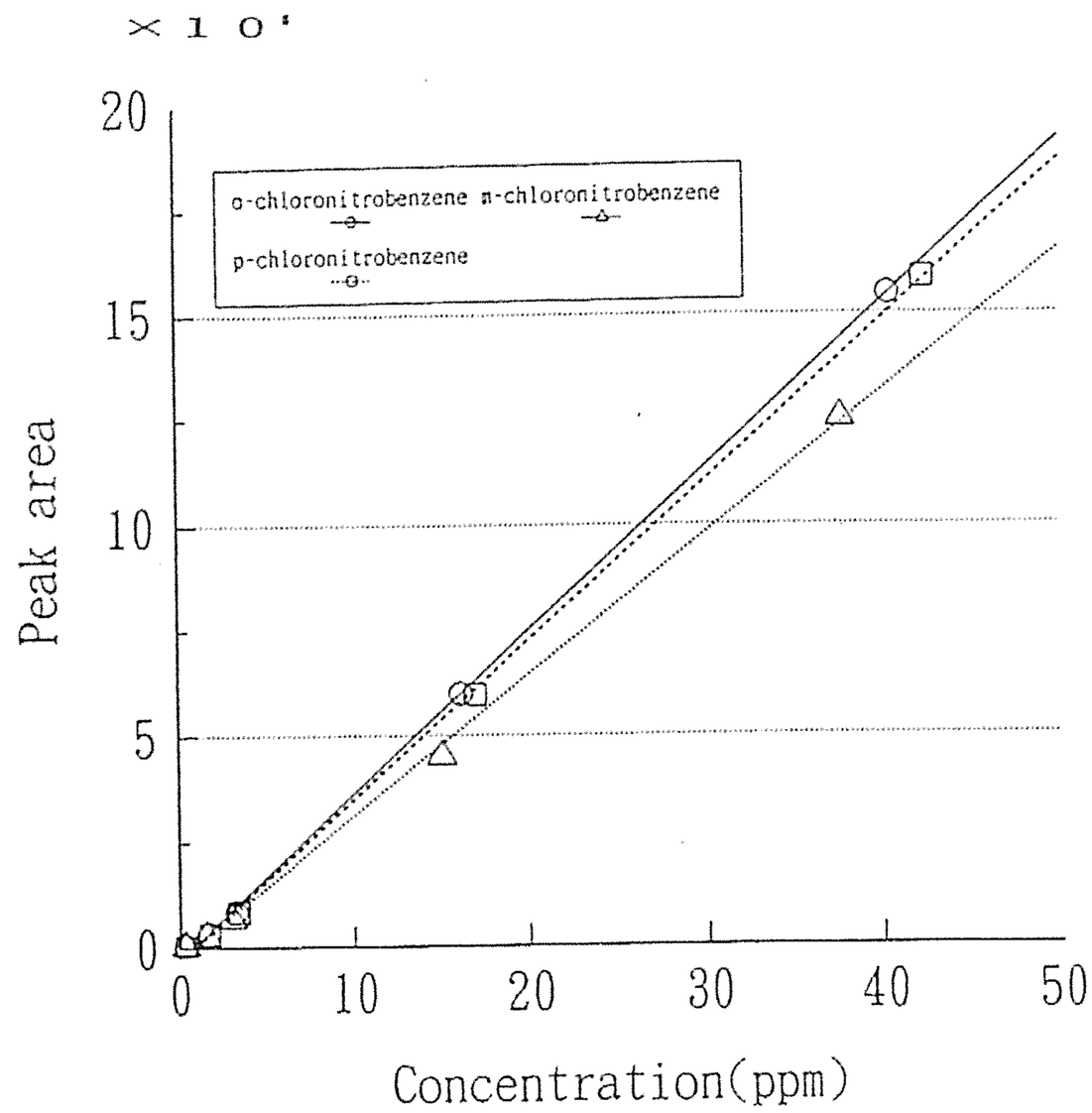


Fig. 5-4 Calibration curves of CNBs by GC/MS.

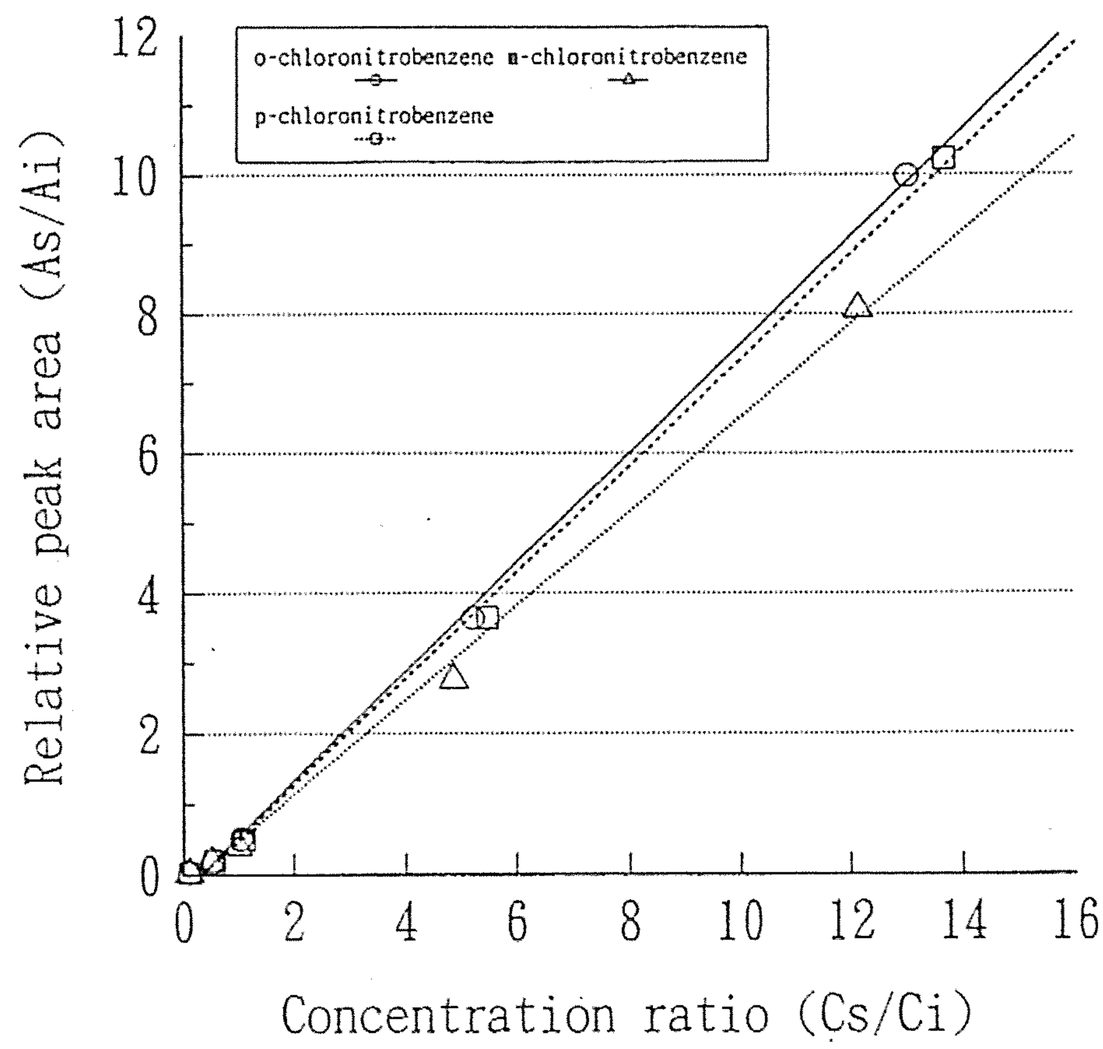


Fig. 5-5 Calibration curves of CNBs by GC/MS.

Cs: conc. of each CNB Ci: conc. of decanonitrile As: peak area of each CNB

Ai: peak area of decanonitrile.

Table 5-6 Determination limits, relative standard deviations and recoveries of CNBs in GC/MS

	Amount added, relative standard deviation and recovery				Determination limit(μg/m^3)
o-chloronitrobenzene	Amount added (μg)	0.969	1.292	1.615	28.1
	R.S.D. (%)	5.27	3.62	3.78	
	Recovery (%)	88.7	95.0	85.6	
m-chloronitrobenzene	Amount added (μg)	0.903	1.204	1.505	46.2
	R.S.D. (%)	7.18	8.94	5.03	
	Recovery (%)	88.9	93.2	93.7	
p-chloronitrobenzene	Amount added (μg)	1.017	1.356	1.695	37.6
	R.S.D. (%)	7.22	4.25	4.81	
	Recovery (%)	94.4	91.0	85.6	

Table 5-7 Determination limits, relative standard deviations and recoveries of CNBs in GC/FTID

	Amount added, relative standard deviation and recovery				Determination limit(μg/m^3)
o-chloronitrobenzene	Amount added (μg)	2.187	4.361	6.546	155
	R.S.D. (%)	17.0	3.90	5.10	
	Recovery (%)	84.6	98.6	90.9	
m-chloronitrobenzene	Amount added (μg)	2.160	4.318	6.481	200
	R.S.D. (%)	25.4	5.00	5.70	
	Recovery (%)	78.7	98.2	91.8	
p-chloronitrobenzene	Amount added (μg)	2.263	4.424	6.784	166
	R.S.D. (%)	18.1	4.10	5.10	
	Recovery (%)	84.4	98.1	91.1	

５．３．７　捕集効率に及ぼす排ガス中の水分の影響の検討

排ガス中には普通 10 % 程度の水分量があるが、このような条件のもとで対象物質を採取した場合、捕集管の捕集効率が大きく低下するようなことでは、その採取方法は使用できない。そこで、捕集管の捕集効率に及ぼす排ガスの水分量の影響を検討した。

水分を含有するガスは、蒸留水を入れた吸収瓶を恒温槽中に入れ、室内空気を吸収瓶に通気して調製した。恒温槽の温度を変化させることで、 30 % 程度の水分量のガスを発生させることができた。また水分量の測定は塩化カルシウム管を捕集管の代わりに連結して、同じ条件でガスを吸引し、塩化カルシウムの重量変化に基づいて計算した[5)]。

標準物質 10 μg 程度を添加した捕集管に上記の方法で水分を含むガスを約 30 ℓ 通気し、GC/MS を用いて分析し、回収率を求めた。結果を Fig. 5-7 に示す。 30 % 程度の水分量を含むガスを用いた試料でも、水分を含まないガスを用いた試料と比べ、その回収率の

差は測定誤差の範囲内であり、有意の差は認められなかった。以上の結果、 30 % 程度の水分量を含むガスでも捕集管の捕集効率に大きな影響は与えないことがわかった。

５．３．８　捕集管中のクロロニトロベンゼンの保存性の検討

標準物質 10 μg 程度を添加し、窒素ガスで溶媒を除去した後、既に述べた方法で密栓して遮光し、冷暗所に保存して数日後に分析した。添加当日からの経過日数と、クロロニトロベンゼンの、添加当日の濃度（初濃度）に対するそれぞれの分析日の濃度の割合との関係を調べた結果を Fig. 5-8 に示す。

クロロニトロベンゼンの濃度は日が経つにつれ緩やかな減少が見られるが、１１日後においても初濃度の 80 % 以上あり、保存性が良いことがわかった。しかし、採取後なるべく速やかに分析することが望ましいと思われる。

５．３．９　本分析法のクロスチェック結果[6)]

捕集管に 130 μg 程度の *p*-クロロニトロベンゼンと、共存物質として *p*-アニシジン、*p*-アニソール及び *p*-クロロアニリンを添加したものを試料として、７機関の参加を得て本分析法のクロスチェックを行った。この結果、GC/MS 法及び GC/FTID 法とも室間変動係数は 12 % 及び 13 % と良好であった。そこで、本分析法は大阪府条例において有害物質指定を受けたクロロニトロベンゼンの標準分析法となった。

５．３．１０　実試料への適用

本方法で、ニトロフェノール製造工場の排ガスを分析したところ、クロロニトロベンゼンが検出された。

条例に基づき、大阪府下の各自治体で排ガス中のクロロニトロベンゼンが測定されているが、例えば箕面市では、一般廃棄物処理施設で平成１１年度より平成１５年度まで不検出となっている[7)]。しかし、本研究第６章で述べるように、フライアッシュ抽出液より *p*－
クロロニトロベンゼンが検出されており、また、平成１６年度ＰＲＴＲデータ[8)]では、*p*－クロロニトロベンゼンの届出排出量は、大気で 181 kg/年、公共用水域で 5 kg/年であり、今後も排ガスの継続調査が必要である。

結論

排ガス中のクロロニトロベンゼンを固相捕集し、溶媒抽出後GC/MS分析することで、これらの μg/m^3 レベルの分析ができる。また、大阪府条例の標準分析法となった。

文献

１）中戸靖子、西村貴司、服部幸和、高林幸和 : 排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ｉ）

—N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、o-アニシジン、p-アニシジン—、 環境化学, 5, 605-616 (1995)
２）西村貴司、多田桂子、今村　清：GC/MS による環境大気中のクロロニトロベンゼン類

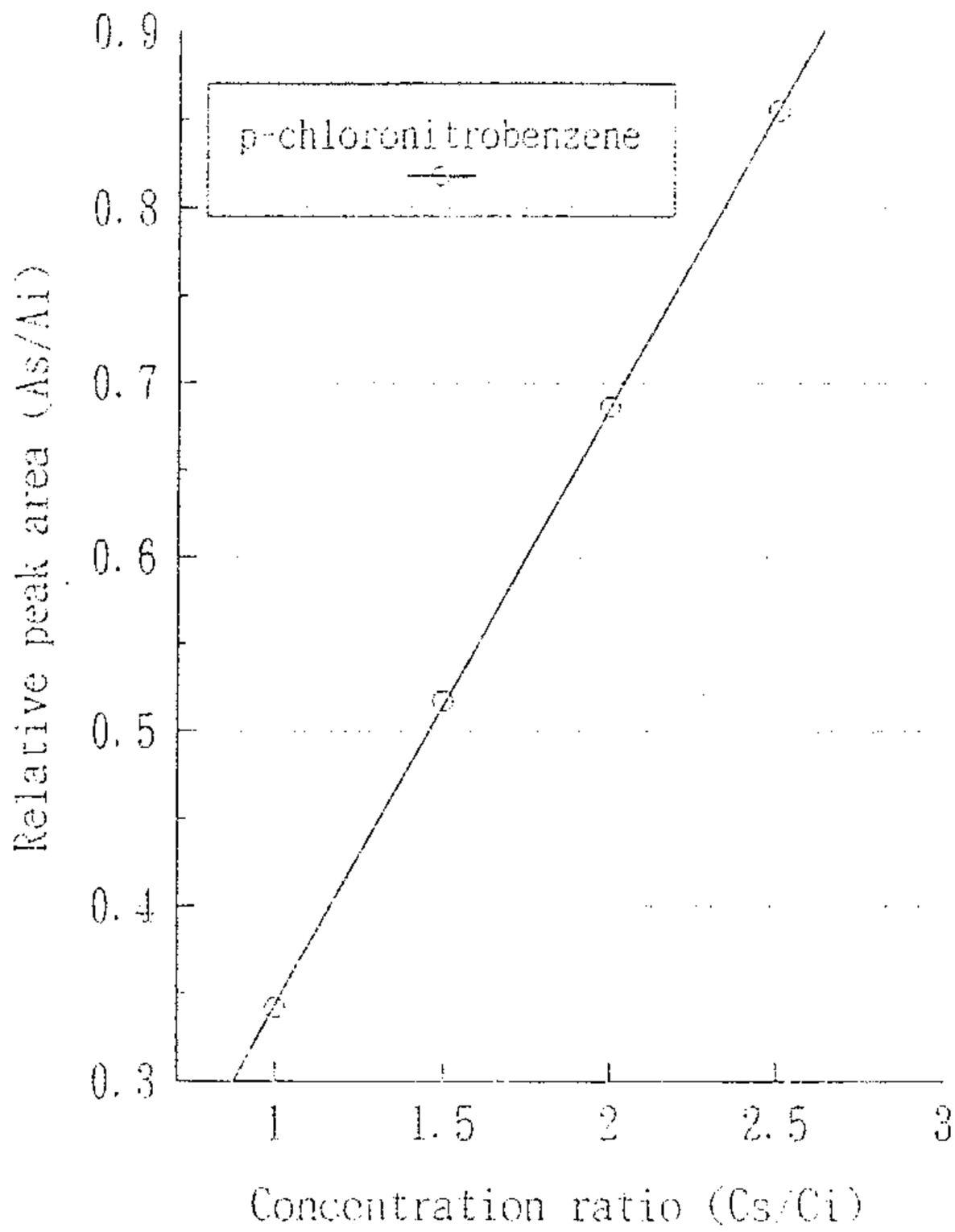


Fig. 5-6 Calibration curve of *p*-CNB by GC/FTID.

Cs: conc. of *p*-CNB　Ci: conc. of decanonitrile　As: peak area of *p*-CNB
Ai: peak area of decanonitrile.

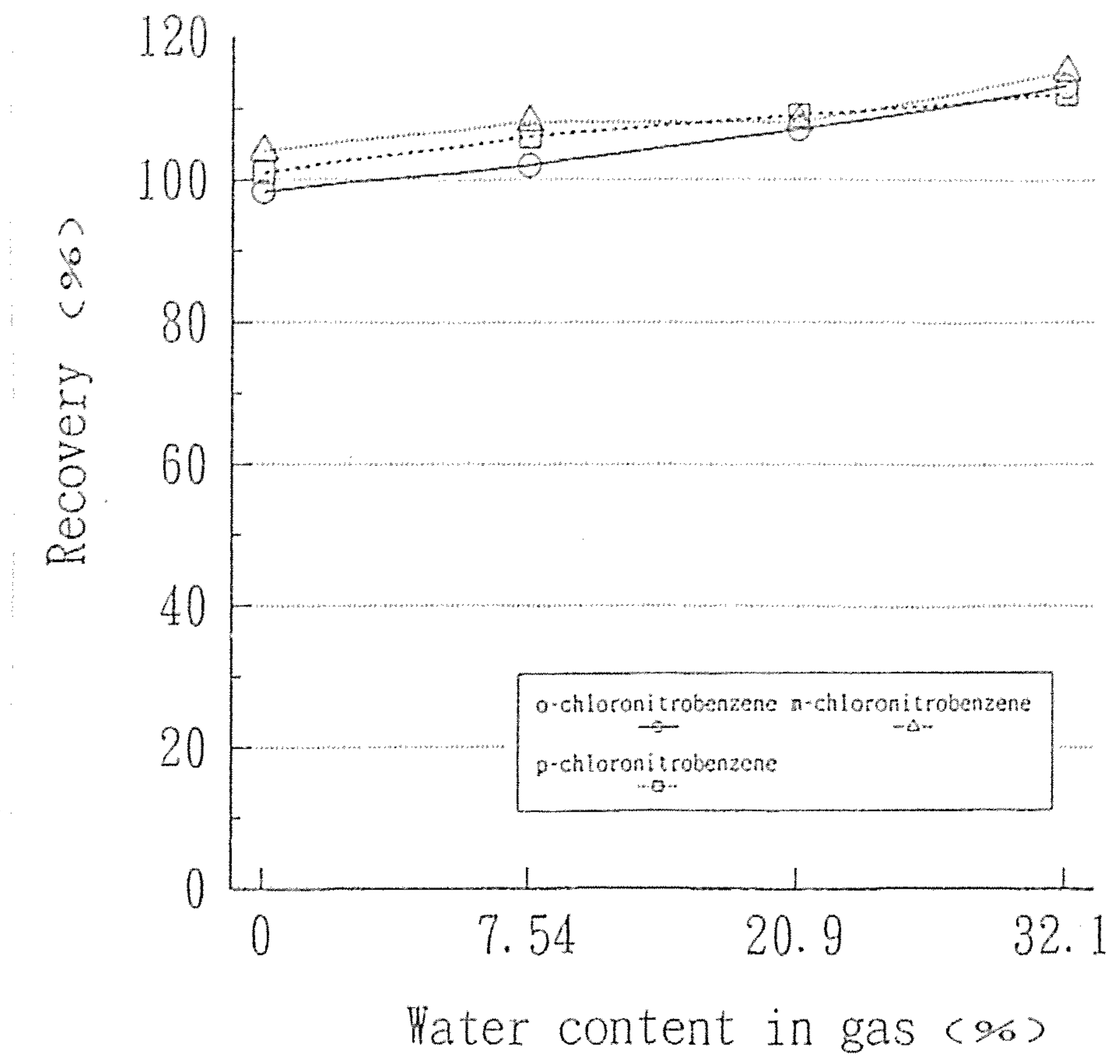


Fig. 5-7 Effect of water content in gas on the recoveries of CNBs.

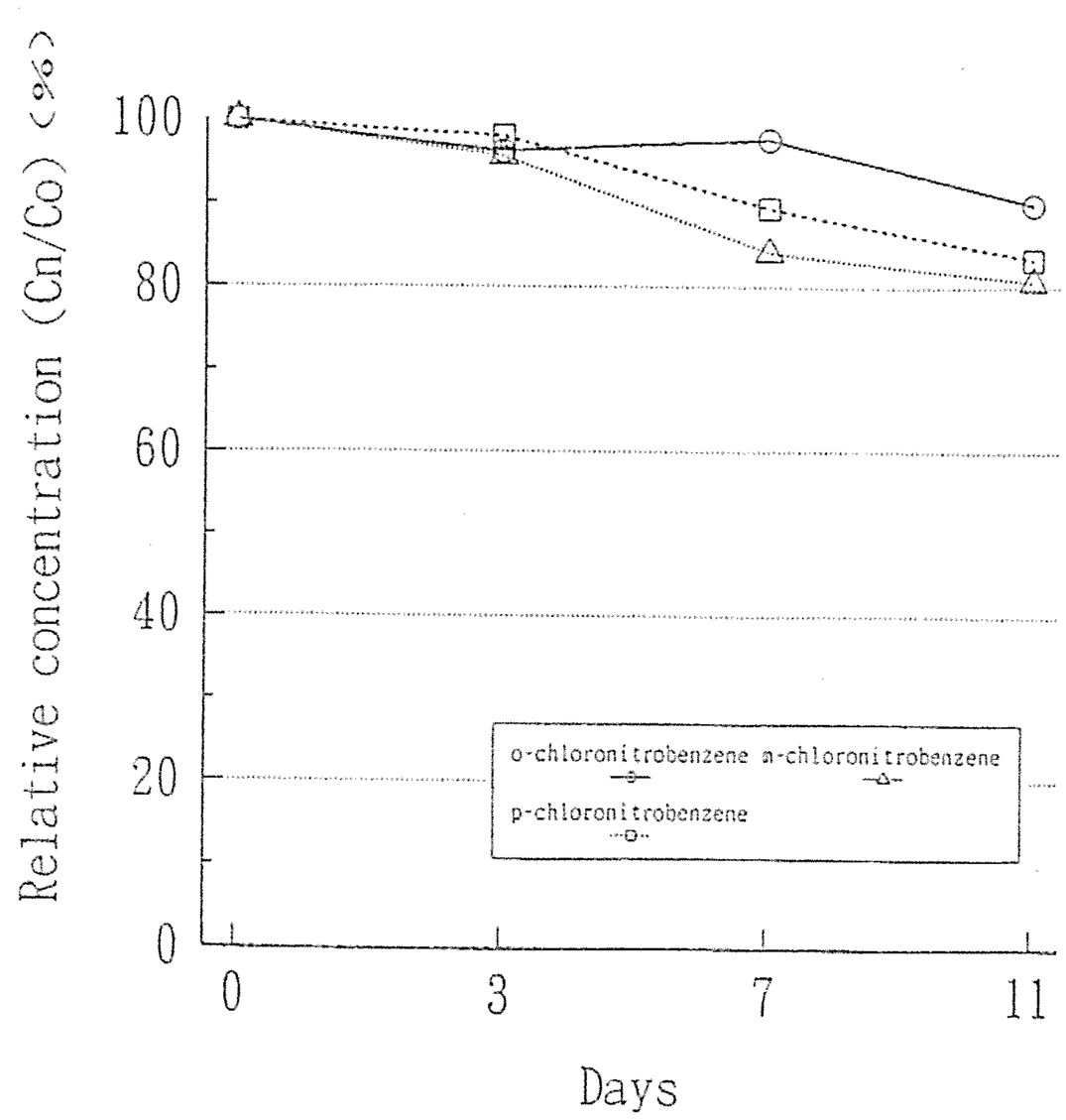


Fig. 5-8 Stabilities of CNBs collected on the cartridge.

Co: initial concentration of each CNB

Cn: concentration of each CNB after n days (n=0,3,7,11).

及びクロロベンゼン類の分析, 環境化学, 6, 339-346 (1996)
３）Cooper, S.W., Jayanty, R.K.M., Knoll, J.E. and Midgett, M.R.:Determination of Selected Nitrogen-Containing Hazardous Pollutants in Complex Matrices by Gas Chlomatography with a Nitrogen Phosphorous Detector, *J.Chromatogr.Sci.*, 25, 204-209 (1986)
４）環境庁環境保健部保健調査室：検出限界及び定量限界の算定方法, p186-188, 化学物質分析法開発マニュアル（1987）
５）日本規格協会：排ガス中のダスト濃度の測定方法 Z8808-6, 排ガス中の水分量の測定, 649-652, JIS ハンドブック環境測定-１９９４（1994）
６）大阪府公害監視センター：大気有害物質に係るクロスチェック結果 （1996）
７）箕面市環境施設課 HP：一般廃棄物処理施設の公害防止状況
８）経済産業省・環境省：平成１６年度ＰＲＴＲデータの概要 （2006）

第６章　クロロベンゼン類の簡易クリーンアップ法の検討

６．１　はじめに

クロロベンゼン類に関しては環境汚染や人体への影響などについて多くの研究が行われている。また近年ではこれらを無害化するために脱塩素化の研究も行われるようになった。クロロベンゼン類のうちでも、クロロアニリン（CA)、クロロフェノール（CP)、ジクロロベンゼン（DB)、クロロニトロベンゼン（CNB）は工業的に重要な物質群であり、その使用量も多い。最近のクロロベンゼン類の定量に関する報告では、CAは河川水・土壌・魚試料についての報告[1)]がある。CPは焼却炉排ガス・塩素系ポリマー熱分解ガスについて検討されており[2)]、ごみ焼却場排ガスから*p*-CPが検出されている。*o*-及び*p*-DBは都市ごみ焼却施設のEP出口ガスから検出された[3)]という報告がある。さらに*p*-DBは室内汚染レベルについても検討されている[4)]。CNBはニトロフェノール製造工場の処理後ガスから検出され[5)]、大阪府では排出規制を受けている。

ところで大気・水質・底質などの試料の性状を問わず、夾雑物が多い試料の前処理法として、従来シリカゲル等を用いたカラムクロマトグラフィーが行われてきた。しかし、カラムクロマトグラフィーは一般に使用溶媒量が多く、濃縮等により生じる廃溶媒の量も多いという問題があった。そこで最近では、市販の固相抽出用カートリッジが試料のクリーンアップに応用されるようになった。例えばセップパックシリカはダイオキシン[6)]やCNB[5)]のクリーンアップに用いられている。

そこで、本章では、今まであまり統一的に扱われてこなかった CA・CP・DB・CNB につき、今後より正確な定性・定量が行えるように GC での分離やセップパックによる簡易クリーンアップ法についての検討結果を述べる。

６．２　実験方法

６．２．１　試薬及び標準溶液の調製

CA・CP・DB・CNBは東京化成工業製の特級又は一級試薬を用いた。*n*-ヘキサン、ジクロロメタン、アセトンは和光純薬工業製の残留農薬試験用を用いた。ナフタレン-d_8はAldrich製を用いた。クロロベンゼン類各 20 mg を秤量し、*n*-ヘキサンで 100 mℓ とした。これをセップパックへの添加及び検量線用標準溶液の作製に用いた。ナフタレン-d_8は 20 mg を秤量し、*n*-ヘキサンで 20 mℓ とした。これを*n*-ヘキサンで適宜希釈し、内標準溶液とした。

また、セップパックからクロロベンゼン類を溶離するのに用いる *n*-ヘキサンとジクロロメタン又はアセトンの混合溶媒は体積比で混合した。

６．２．２　セップパックからの分画試験

クリーンアップに用いるカラムとして、Waters 製の Sep-Pak Plus Silica Cartridge を用いた。このカラムからのクロロベンゼン類の分画試験の方法を Fig. 6-1 に示す。まず、カラムを *n*-ヘキサン 5 mℓ で洗浄し、高純度窒素を 0.2 ℓ/min で３分間流した。これにマイクロシリンジを用いてクロロベンゼン類 1 μg 程度を添加した。試料を添加した方向から注射器を用いて *n*-ヘキサンを流し、 1 mℓ ずつ採取した。*n*-ヘキサンを出し切った状態で *n*-ヘキサン/アセトンを流し、これも 1 mℓ ずつ採取した。なお溶出速度は 1 mℓ/min 程度とした。それぞれに内標準を 0.5 μg となるように添加し、GC/MS で分析した。

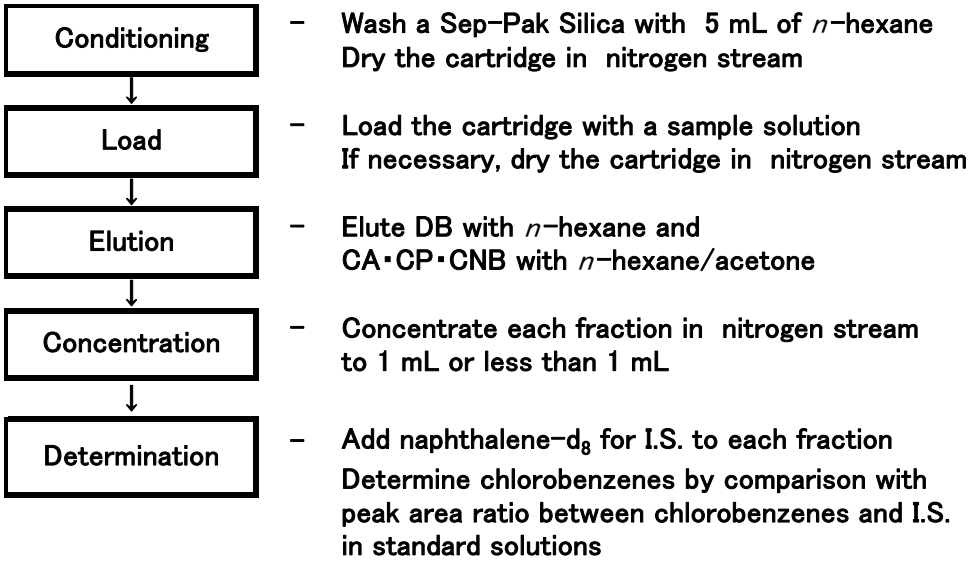


Fig. 6-1 Scheme of clean-up method.

６．２．３　定量

試料の 1 μℓ を GC/MS で分析し、クロロベンゼン類濃度が 0～数 mg/ℓ の範囲で作製した検量線から内標準法により定量した。定量にはピーク面積を用いた。

６．３　結果と考察

６．３．１　GC/MS 分析条件の検討

GC分離カラムとしてOV-1、DB-5MS、DB-17 を検討した。OV-1、DB-5MSではCPの分離が悪かったが、DB-17　ではほとんどのクロロベンゼン類が良好に分離した。GC/MS分析条件をTable 6-1 に示す。この昇温条件でも*m*-CAと*m*-CNBが重なった。しかし、CNBはCAより感度が悪いことと、CNBのマススペクトル[7] から*m*-CNBはCNBのうちで質量数１２７のフラグメントを生じにくいことから、*m*-CNBの質量数１２７のピークがCAの１２

７のピークへ及ぼす影響は少ないと考えられた。よってTable 6-1 の分析条件を用いることとした。標準物質のSIMクロマトグラムをFig. 6-2 に示す。GCカラムでの保持時間は、CA・CPは*o*-体＜*m*-体＜*p*-体の順に、DB・CNBは*m*-体＜*p*-体＜*o*-体の順に長くなり、これはそれぞれの異性体について沸点の高くなる順であった。また、*o*-体＜*m*-体＜*p*-体の順のものは、*o*-体がそれぞれの*m*-体、*p*-体よりかなり沸点が低いが、*m*-体＜*p*-体＜*o*-体の順のものは、各異性体間の沸点差が比較的小さいという傾向があった。

Table 6-1 GC/MS operational conditions

GC/MS	HP5890/5970(Hewlett-Packard)
Column	J&W DB-17 (30 m× 0.25 mm i.d., df= 0.25μm)
Carrier gas	He (1.0 ml/min)
Oven temperature	50 ℃(1min)-5 ℃/min-170 ℃-20 ℃/min-250 ℃(1min)
Injection temperature	250 ℃
Interface temperature	250 ℃
Injection mode	Splitless (purge-off time 1.5min)
Monitor ion (m/z)	CA:127(128,129)
	CP:130(128)
	DB:146(148)
	CNB:157(127,111)
	naphthalene-d_8:136

６．３．２　検量線

クロロベンゼン類の *o*-体の検量線の一例を Fig. 6-3 に示す。クロロベンゼン類は良好な直線性を示した。

６．３．３　検出下限

クロロベンゼン類の検出下限をTable 6-2 に示す。検出下限はS/N=3 として、GCへの絶対注入量で示した。その結果、CA・DBは数pg、CP・CNBは数十pgの分析が可能と思われた。また、ナフタレン-d_8はクロロベンゼン類より感度が良く、内標準法でTable 6-2 に示す検出下限の測定が可能と考えられた。

Table 6-2 Detection limit(DL) of chlorobenzenes

	o-CA	*m*-CA	*p*-CA	*o*-CP	*m*-CP	*p*-CP	*o*-DB	*m*-DB	*p*-DB	*o*-CNB	*m*-CNB	*p*-CNB
DL (pg)*	6	9	9	30	50	30	4	3	3	20	70	70

*S/N=3, As an amount injected to GC/MS

６．３．４　分画試験結果

DB はいずれも *n*-ヘキサン分画に溶出し、CA・CP・CNB は *n*-ヘキサン 5 mℓ 程度では

溶出しなかった。CA・CP・CNB の溶離液として *n*-ヘキサン/ジクロロメタン及び *n*-ヘキサン/アセトンを検討した。その結果、*n*-ヘキサン/ジクロロメタン(75/25)では CA の回収に 10 mℓ 以上を要した。また *n*-ヘキサン/アセトン(75/25)ではいずれも 2 mℓ 程度でほ

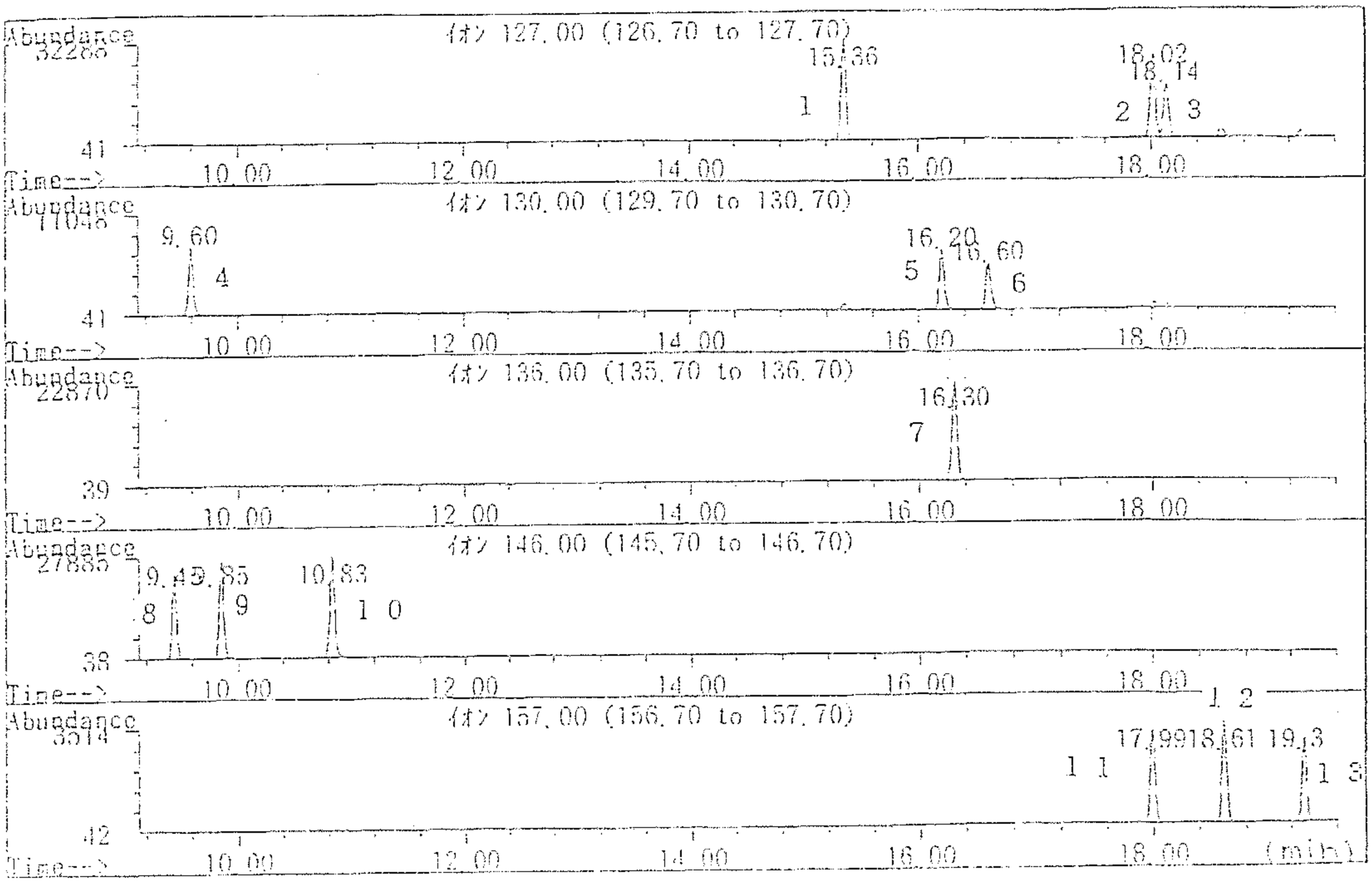


Fig. 6-2 Typical SIM chromatogram of the standards.

1: *o*-CA(1.6ng)　2: *m*-CA(1.5ng)　3: *p*-CA(1.0ng)

4: *o*-CP(1.4ng)　5: *m*-CP(1.5ng)　6: *p*-CP(1.1ng)　7:naphthalene-d_8(0.5ng)

8: *m*-DB(1.0ng)　9: *p*-DB(1.1ng)　10:*o*-DB(1.3ng)

11: *m*-CNB(1.0ng)　12: *p*-CNB(1.0ng)　13: *o*-CNB(1.0ng).

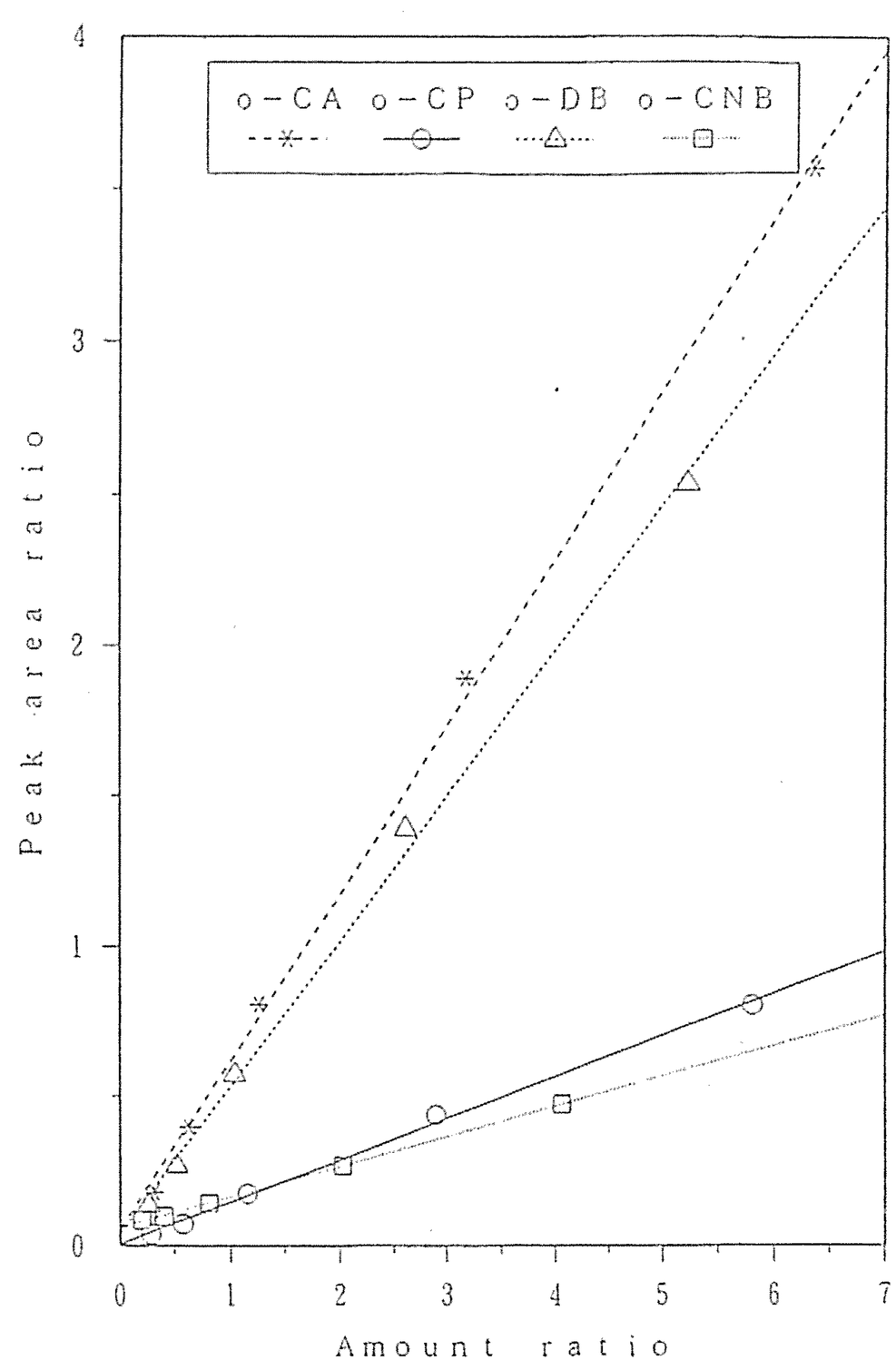


Fig. 6-3 Calibration curves for chlorobenzenes.

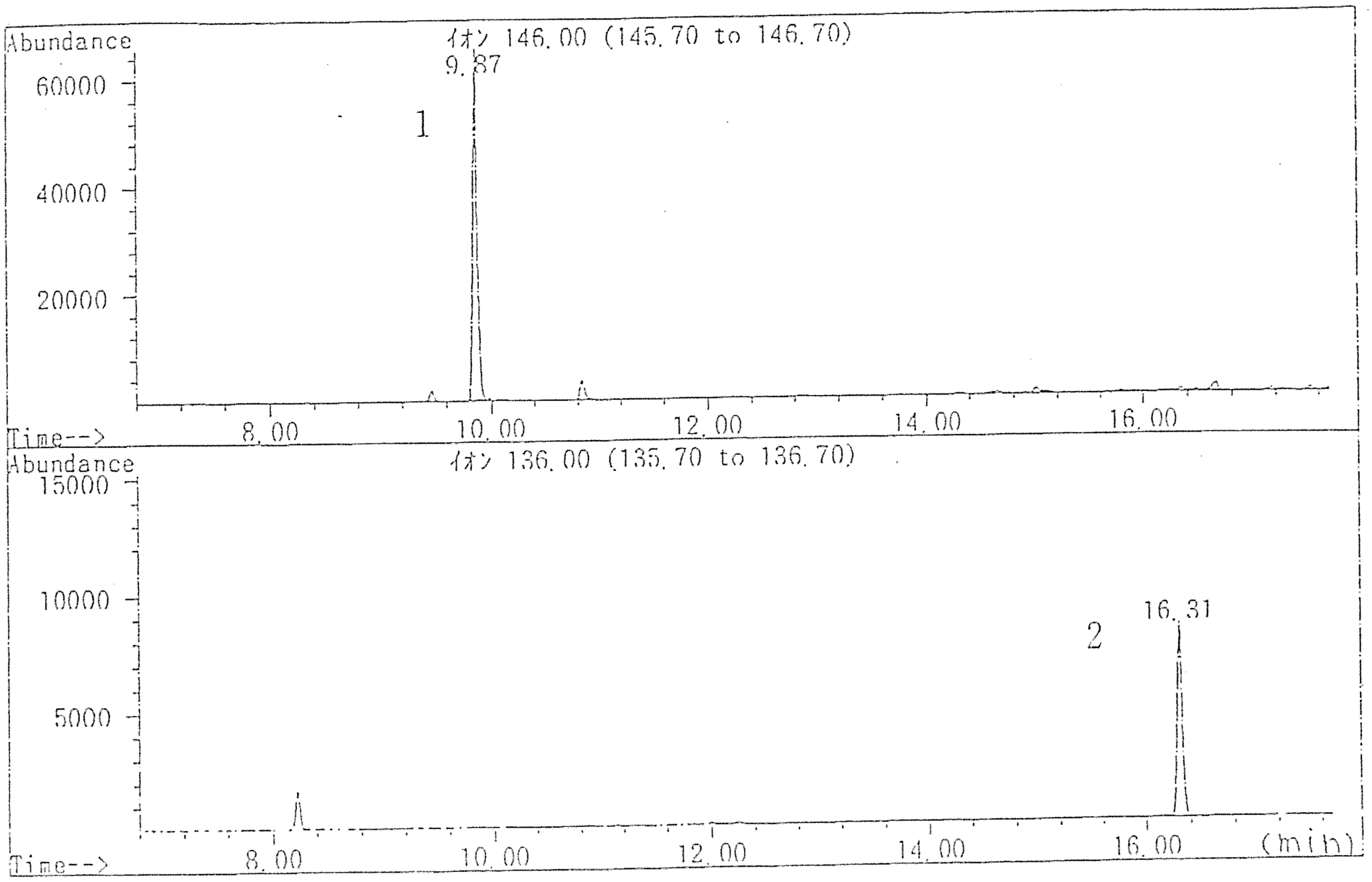


Fig. 6-4 Chlorobenzenes in a fly-ash sample (*n*-hexane fraction).

1: *p*-DB 2: naphthalene-d_8 .

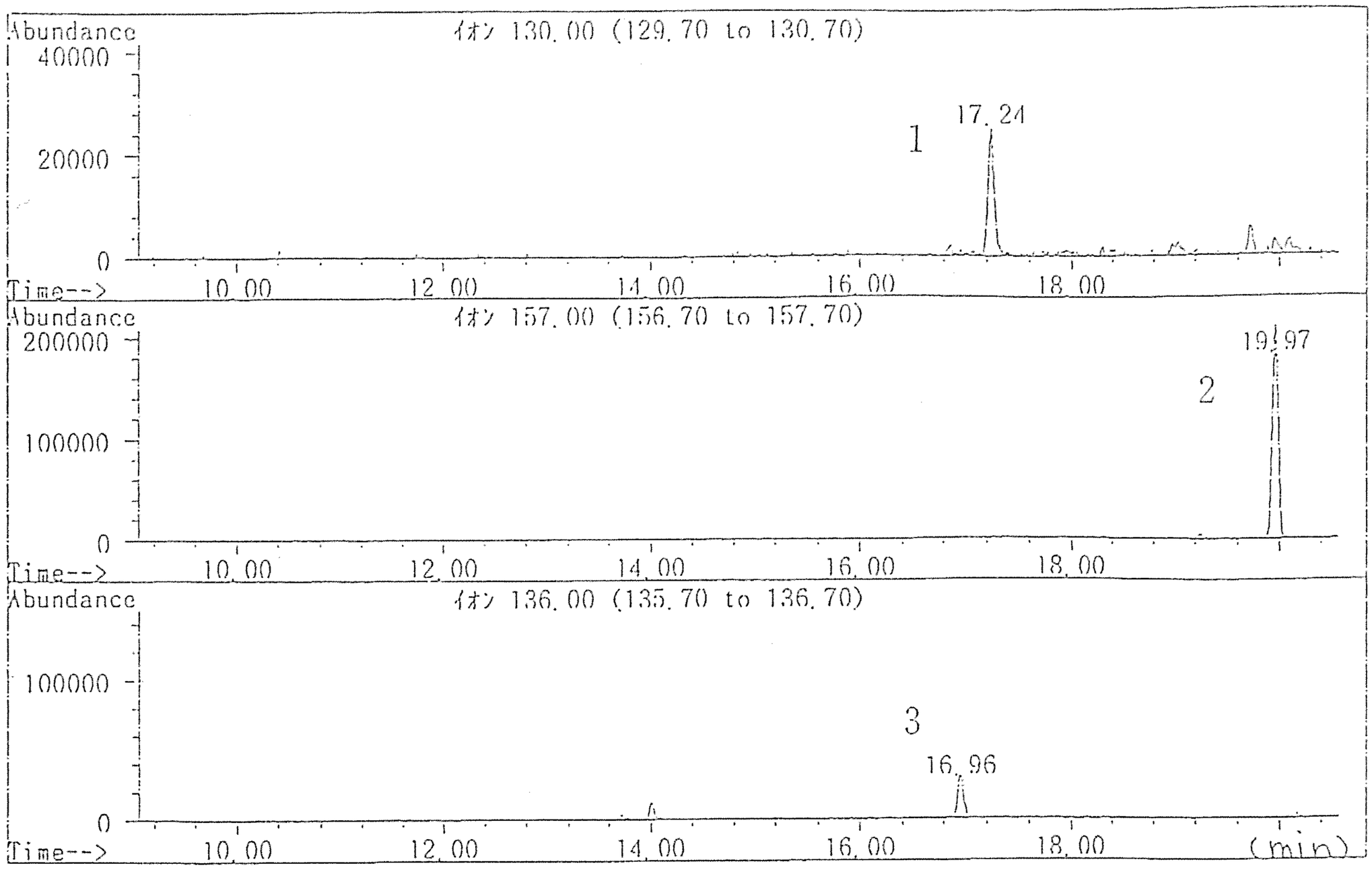


Fig. 6-5 Chlorobenzenes in a fly-ash sample (*n*-hexane/acetone fraction).

1: *p*-CP 2: *p*-CNB 3: naphthalene-d_8 .

とんどが溶出した。そこで *n*-ヘキサン/アセトン(90/10) としたところ実用的な分画結果が得られた。結果を Table 6-3 に示す。

クロロベンゼン類のこのカラムへの保持力の強さは、DB<CNB<CA、CPの順であり、官能基によるシリカゲルへの保持の強さが「-Cℓ<-NO_2<-NH_2<-OH」であるという経験則[8)]がほぼあてはまった。しかし、CA・CPについてはこれだけでは説明がつかなかった。CA・CPは*o*-体が比較的早く溶出する傾向があったが、CA・CPは*o*-体はそれぞれの*m*-体、*p*-体よりかなり沸点が低いことと関係していると考えられた。

Table 6-3 Elution patterns (as recoveries) of chlorobenzenes from the cartridge

	n-hexane fraction (mL)					*n*-hexane/acetone(90/10) fraction (mL)								Total
	0～1	1～2	2～3	3～4	4～5	0～1	1～2	2～3	3～4	4～5	5～6	6～7	7～8	Recovery(%)
o-CA	–	–	–	–	–	–	46	53	3	–	–	–	–	102
m-CA	–	–	–	–	–	–	6	41	40	12	–	–	–	99
p-CA	–	–	–	–	–	–	7	47	36	10	1	–	–	101
o-CP	–	–	–	–	–	–	22	63	8	–	–	–	–	93
m-CP	–	–	–	–	–	–	–	60	34	4	–	–	–	98
p-CP	–	–	–	–	–	–	–	69	28	6	–	–	–	103
o-DB	74	20	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	96
m-DB	78	14	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	93
p-DB	81	15	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	97
o-CNB	–	–	–	–	–	–	46	44	–	–	–	–	–	90
m-CNB	–	–	–	–	–	7	53	13	–	–	–	–	–	73
p-CNB	–	–	–	–	–	–	56	14	–	–	–	–	–	70

６．３．５　実試料への適用

本クリーンアップ法をフライアッシュ抽出液に適用した。先に示した方法で、試料を添加した後、高純度窒素を 0.2 ℓ/min で３分間流した。DB 分画として *n*-ヘキサン 0-3 mℓ を採取し、CA・CP・CNB 分画として、*n*-ヘキサン/アセトン(90/10)の 1-5 mℓ 分画を採取した。いずれも先細試験管にとり、高純度窒素吹き付けにより 50 μℓ まで濃縮した。クロマトグラム例を Fig. 6-4 及び 6-5 に示す。DB 分画から *p*-DB が、CA・CP・CNB 分画からは *p*-CP 及び *p*-CNB が妨害ピークの影響なく検出された。

結論

シリカゲルカラムを用いて、クロロベンゼン類を少量の溶媒でクリーンアップできる。フライアッシュから検出されたクロロベンゼン類の環境大気モニタリングが必要である。

文献

１）Okumura, T., Imamura, K. and Nishikawa, Y.:Determination of Anilines in River Water, Sediment, and Fish Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, 34, 190-198 (1996)

２）西川治光、加藤邦夫、早川友邦、酒井忠雄：高速液体クロマトグラフィーによる排ガス及び熱分解ガス中のクロロフェノール類の定量, 分析化学, 39, T71-T75 (1990)

３）花井義道、玉申、大塚真志、加藤龍夫：都市ごみ焼却施設における塩素化ベンゼン類の自動測定, 横浜国大環境研紀要, 18, 1-8 (1992)

４）松村年郎、関田　寛、小嶋茂雄、長田英二、村松　学、磯崎昭徳：化学物質による室内汚染（７）パラジクロロベンゼンのパッシブサンプラーについて, 第３３回大気汚染学会講演要旨集, 317 (1992)

５）西村貴司：クロロニトロベンゼン類分析のためのシリカゲルによるクリーンアップ法について, 大阪府公害監視センター所報, 18, 67-70 (1997)

６）高菅卓三、井上　毅、鈴木卓爾：高分解能 GC/高分解能 MS によるダイオキシン類の測定・分析（上）, PPM, 5, 73-89 (1991)

７）西村貴司、河野伴弥、多田桂子、山下幸康、服部幸和、牧　定雄：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅱ）　―*o*-ｸﾛﾛﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ、*m*-ｸﾛﾛﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ、*p*-ｸﾛﾛﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ―, 環境化学, 5, 637-646 (1995)

８）日本化学会編：「実験科学講座Ⅰ　基本操作Ⅰ」, 第４版, 294, 丸善 (1990)

第７章　排ガス中のフェニレンジアミンの分析

７．１　はじめに

染料の原料等として使用されるフェニレンジアミン（PD）は皮膚刺激や呼吸器障害といった毒性があり、産業現場ではアレルギー性皮膚炎を起こす例がある[1)]。また各種変異原性試験での陽性が確認されており[2)]、人体に対しても発がん性が疑われている。そこで、PDは米国EPAの有害大気汚染物質リストに掲載されている。

日本でも、PDは１９７８年の水質・土壌の調査ではそれぞれ２４検体から不検出であったものの[3)]、こうした背景から環境庁の第２次化学物質総点検調査プライオリティリストに記載されている。PDはまた、大阪府条例において管理物質に指定されているが、アニリン類等[4)]と同等の毒性があるため、排出規制を行う有害物質への組み入れを大阪府で検討している。

そこで、排ガス中のPDの定量法を確立するため、前報では、排ガス中のPDをポリスチレン系の樹脂に吸着させ、溶媒抽出した後GC/MSにより分析する方法を報告した[5)]。この方法は質量検出器を用いるため定性では優れているものの、試料ガス中の水分の影響を強く受けた。また、GUNDERSONらは硫酸をコーティングしたガラス繊維フィルターを用いて作業環境中のPDを捕集し、無水酢酸でアセチル化後、HPLC分析しているが[6)]、アセチル化のpH管理が重要であまり簡便な方法ではない。山口らは水試料中のPDをアルカリ性下でベンゼンで抽出し、クリーンアップ後GC/FTD分析しているが[7)]、回収率が十分ではない。やはり水溶性の物質には液体捕集法を用いる方が有利と考えられる。本章では、PDが希塩酸中で安定であることを利用し、希塩酸を吸収液として用い、定量に水溶液をそのまま注入できる高速液体クロマトグラフを使用する分析法について述べる。

７．２　実験方法

７．２．１　試薬

o-PD、*p*-PD は和光純薬工業製の一級試薬、*m*-PD は化学用試薬を用いた。塩酸は和光純薬工業製の有害金属測定用試薬（塩化水素含量 35.0～ 37.0 % ）を、りん酸及びりん酸二水素カリウムは特級試薬を用い、アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用を用いた。また本実験で用いた水は超純水を用いた。

PD 各 20 mg を秤量し、吸収液で 20 mℓ として PD の標準原液とした。標準原液を吸収液で希釈し、検量線用標準溶液とした。

７．２．２　吸収液

和光純薬製の塩酸を水で 0.02 % に希釈したものを吸収液とした。吸収液 15 mℓ を全量

50 mℓ のバブラーに入れて試料の捕集に用いた。なお、吸収液の pH は 3 であった。

７．２．３　捕集方法

捕集装置は、採取口からテフロンチューブーバブラーニードルバルブー吸引ポンプー流速計ー積算流量計の順にシリコンゴムチューブで接続したものを用いた。流速はニードルバルブで 1 ℓ/min 程度となるように調節した。排ガス採取においてバブラーは二連とした。排ガス採取後のバブラーはガスの入口、出口を密栓して分析時まで冷暗所に保存した。

７．２．４　分析操作

試料捕集後の吸収液を 20 mℓ のメスフラスコに移し、吸収液で 20 mℓ に定容した。このうち 10 μℓ を HPLC に注入した。定量はピーク面積による絶対検量線法によった。

７．３　結果と考察

７．３．１　HPLC 分析条件の検討

HPLCの分析条件をTable 7-1 に示す。溶離液は水/アセトニトリルではシャープなピークが得られなかったため、りん酸二水素カリウム水溶液/アセトニトリルを用いた。PDの分離条件を検討した結果、りん酸二水素カリウム濃度は 0.1 mol/ℓ と 0.03 mol/ℓ ではPDの分離等に変化はなかったので、塩濃度の低い 0.03 mol/ℓ とした。またりん酸二水素カリウム水溶液のpH調整はりん酸で行った。分離に用いたカラムはpH 2- 7.5 の移動相で使用可能なものである。次にHPLCへの注入量であるが、 10～50 μℓ で注入絶対量とピーク面積に直線性があったが、注入量が多いとピークがブロードになったので通常 10 μℓ とした。流速やカラム温度等についてはハンドブック[8)] を参考にして決定した。

標準溶液のクロマトグラム例を Fig. 7-1 に示す。また、吸収液 10 μℓ を HPLC に注入した時のクロマトグラムを Fig. 7-2 に示す。吸収液ブランクには水に由来すると思われるピークが若干見られるが、その影響は 0.1 mg/ℓ の標準溶液で PD のピーク面積の数%程度と考えられたので、定量時には特に補正は行わなかった。

PD と条例有害物質である *o*-及び *p*-アニシジン、N-メチルアニリンそして N-エチルアニリン（アニリン類）との分離は良好であった。

Table 7-1 HPLC analytical conditions

HPLC system	Waters 616 LCsystem
Column	Puresil 5μ C18 120A (4.6× 250 mm), Waters
Column temperature	35 ℃
Detector wavelength	230 nm
Eluent	0.03 M KH_2PO_4(pH 3.5)/Acetonitrile (90/10)
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	10 μl

７．３．２　試料液 pH の HPLC 感度への影響

試料液の pH を 1.7～8.3 に調整し、PD の絶対注入量が等しくなるように HPLC に注

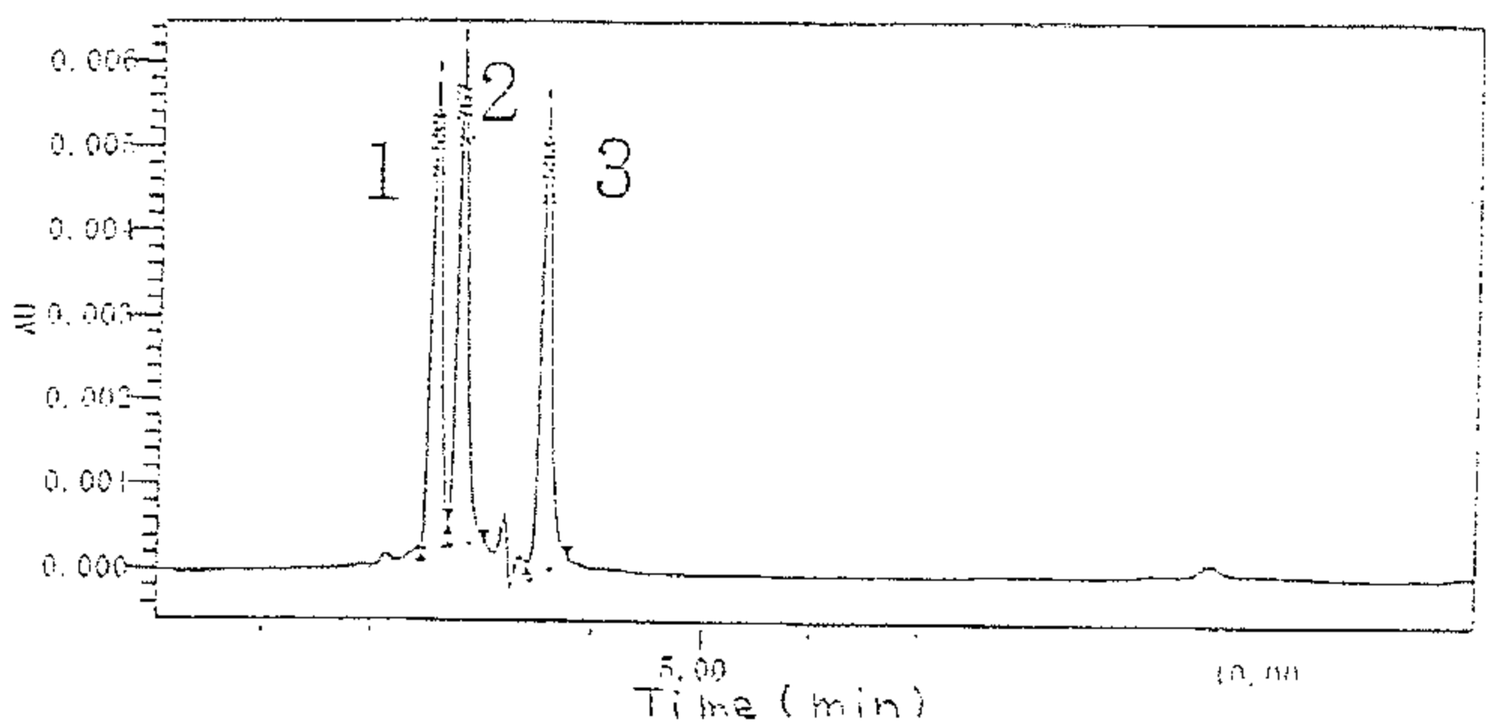


Fig. 7-1 Typical chromatograms of the standard samples.
1: *p*-PD(10.0ng)　2: *m*-PD(10.7ng)　3: *o*-PD(9.2ng).

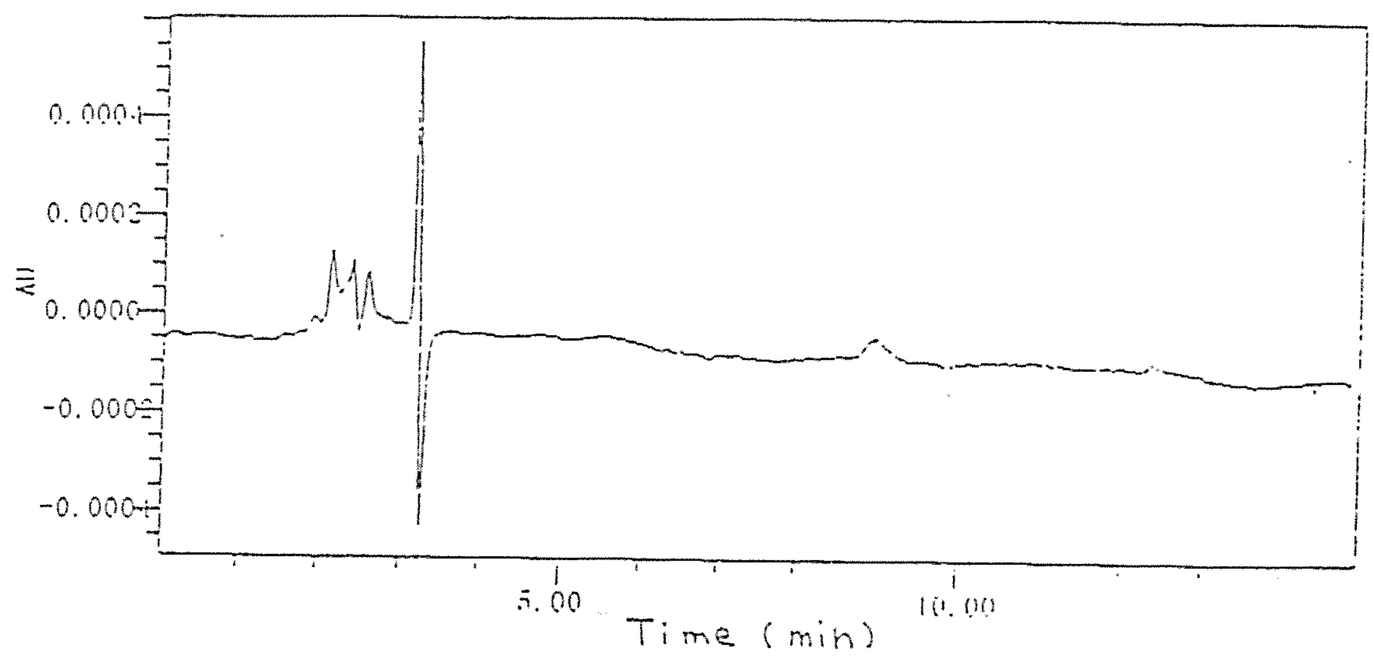


Fig. 7-2 Background in the absorbent solution.

入したが、試料液の pH による HPLC の感度差は認められなかった。ただ、pH 1.7 では *p*-PD にピーク割れが認められることがあり、シリンジやカラムへの影響を考えるとあまり強酸の試料を注入するのは好ましくないと考えられた。そこで、試料液の pH は通常吸収液の pH とそろえることとした。

７．３．３　HPLC の繰り返し分析精度

約 1 mg/ℓ の標準溶液を４回繰り返して分析したときのピーク面積と保持時間の変動係数を Table 7-2 に示す。いずれも変動係数で 1％ 以下と良好な結果が得られた。

Table 7-2 Reproducibility in peak areas and retention times

	Concentration of the standards (mg/l)	R.S.D.[1] (%) of peak area	R.S.D.[1] (%) of retention time
o-PD	0.92	0.94	0.23
m-PD	1.07	0.95	0.0
p-PD	1.00	0.24	0.0

1) Relative standard deviation on 4runs

７．３．４　検量線

m-PD の 1.14～28.5 mg/ℓ の標準溶液についての検量線を Fig. 7-3 に示す。良好な直線性が得られた。PD はいずれも 0.1～100 mg/ℓ で直線性があったが、絶対検量線で定量するため試料の濃度に応じた比較的狭い濃度範囲の検量線を作製することとした。

７．３．５　通気量の添加回収率への影響

バブラーに吸収液 20 mℓ を入れたものに、PD 標準原液 20 μℓ を添加し、水分率 0.8％程度の室内空気を通気して、一定時間経過後に吸収液の一部を採取して分析した。４つの試料を並行で測定し、回収率は採取した液の濃度から求めた。ここでは室内空気中の水分による試料液の希釈は無視した。通気量と４試料の平均回収率の関係を Fig. 7-4 に示す。240 ℓ の室内空気を通気しても回収率は 95.9～104％ と安定しており、変動係数はいずれの場合も 3.3％ 以下と良好だった。

７．３．６　添加回収実験と定量下限

吸収液を入れたバブラー４つにそれぞれ標準原液を添加し、室内空気 60 ℓ を並行で通気した後、７．２．４の方法で分析した結果をTable 7-3 に示す。いずれの添加量でも良好な回収率及び精度が得られた。18.4～21.4 μg 添加の試料の結果からピーク面積より検出

力を求め、その１０倍を定量下限として、大気 60 ℓ 吸引時の定量下限を求めたところ、*o*-PDは 68 μg/m³、*m*-PDは 65 μg/m³、*p*-PDは 77 μg/m³であった。排ガスレベルでのPDの定量下限としては、PD排出規制値の一つの目安となるACGIH許容濃度 0.1 mg/m³の十分の一程度が望ましいが、本法でも試料ガス採取量を多くすれば、この程度まで定量下限を下げることが可能と考えられる。

Table 7-3 Recovery for PDs from the absorbent solution

	Amount added (μg)	Recovery[1)](%)	R.S.D.[1)](%)
o-PD	18.4	98.0	1.4
	144	101	1.2
m-PD	21.4	96.9	1.1
	168	99.0	1.3
p-PD	20.0	98.2	1.4
	157	99.1	2.9

1)on 4 runs

７．３．７　試料の保存性

７．３．５の 240 ℓ 通気の試料の一部を試験管に移し、密封して冷暗所に保存し一定日時経過後に分析して、その濃度を初濃度を 100 % とした時の割合で示した結果を Table 7-4 に示す。４日後でも試料濃度に著しい変化は認められなかった。

Table 7-4 Stability of PDs in the absorbent solution

	Ratio(%) for the initial concentration	
	one day later	4 days later
o-PD	91.1	85.1
m-PD	99.0	101
p-PD	109	115

７．３．８　蛍光検出器による定量方法の検討

紫外吸収検出器だけでは定性面で問題があるので、蛍光検出器を用いて分析する方法を検討した。蛍光波長及び励起波長を固定し、PD に特異的かつ十分な感度が得られる励起波長及び蛍光波長を調べた。この結果、励起波長 286 nm、蛍光波長 350 nm が最適であった。また、標準溶液の繰り返し精度から求めた定量下限は紫外吸収検出器と同程度であった。

７．３．９　実試料への適用

本方法により、*m*-PDを使用するアゾ染料製造工場の排ガスを分析したところ、スクラバー入口[5)]から*m*-PDが検出された。そのクロマトグラムをFig. 7-5 に示す。

平成１６年度ＰＲＴＲデータによれば[9)]、フェニレンジアミンの届出排出量は、大気で

m-PD は 270 kg/年と高く、*p*-PD は 1 kg/年であり、公共用水域で、 *o*-PD は 29 kg/年、*m*-PD は 2800 kg/年と高く、*p*-PD は 2 kg/年である。フェニレンジアミンの環境への排出量は多く、継続的な排ガス等の監視が必要である。

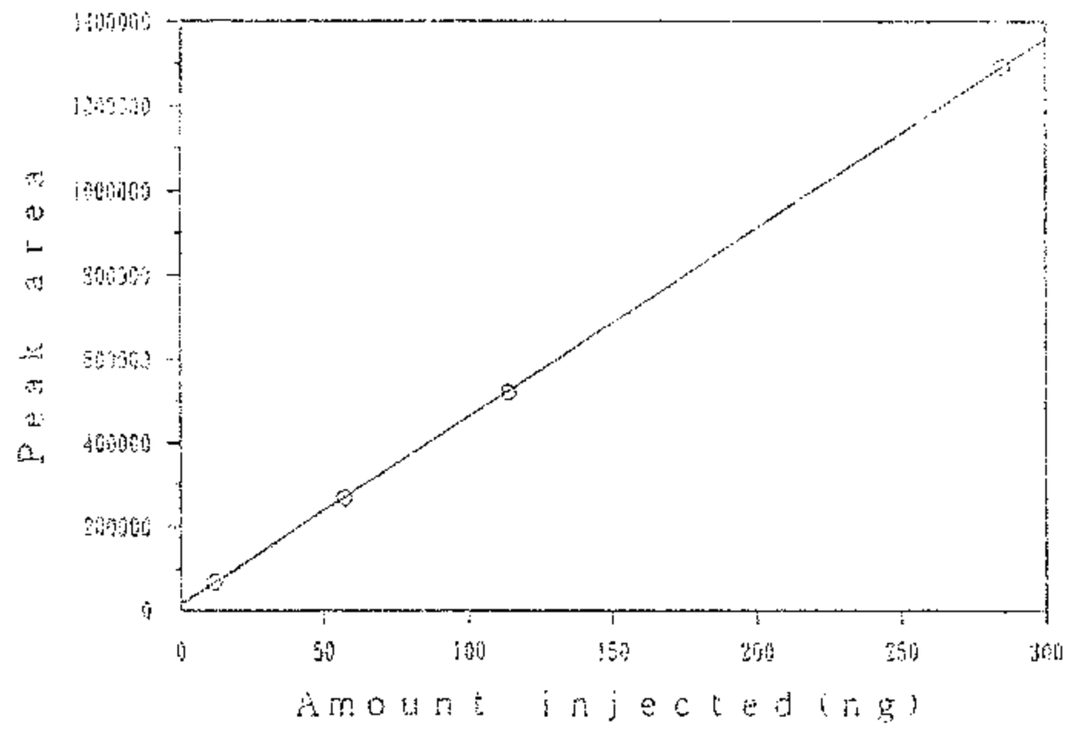


Fig. 7-3 Calibration curve for *m*-PD.

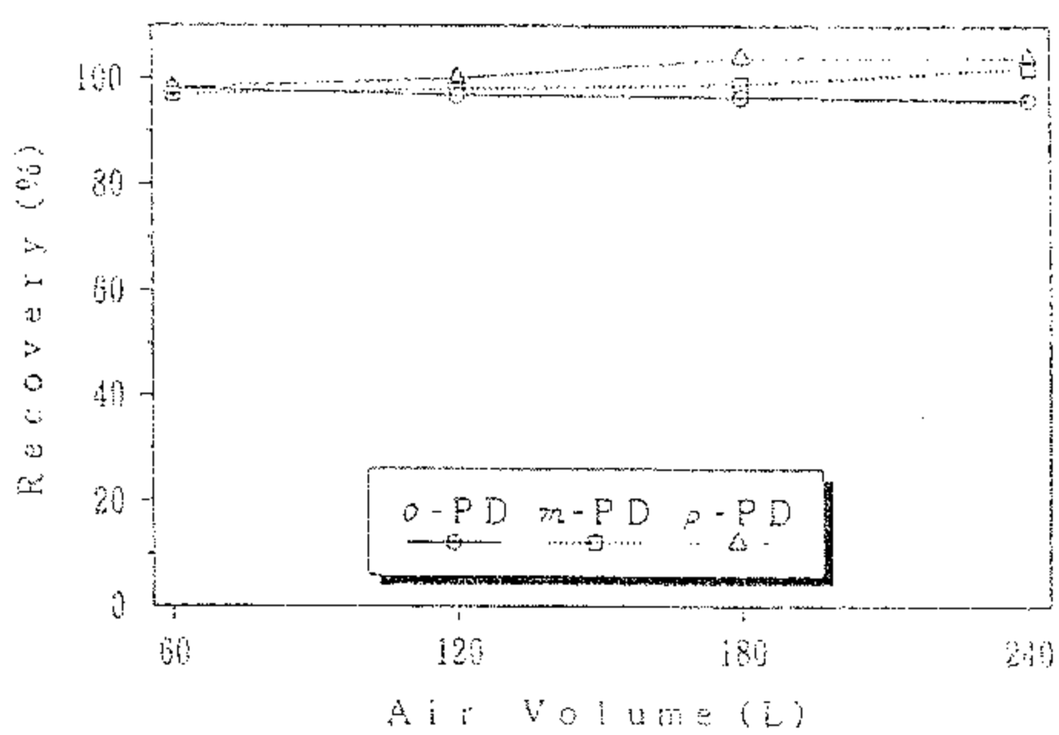


Fig. 7-4 Effects on PD's recoveries of air volume bubbled through the absorbent solution.

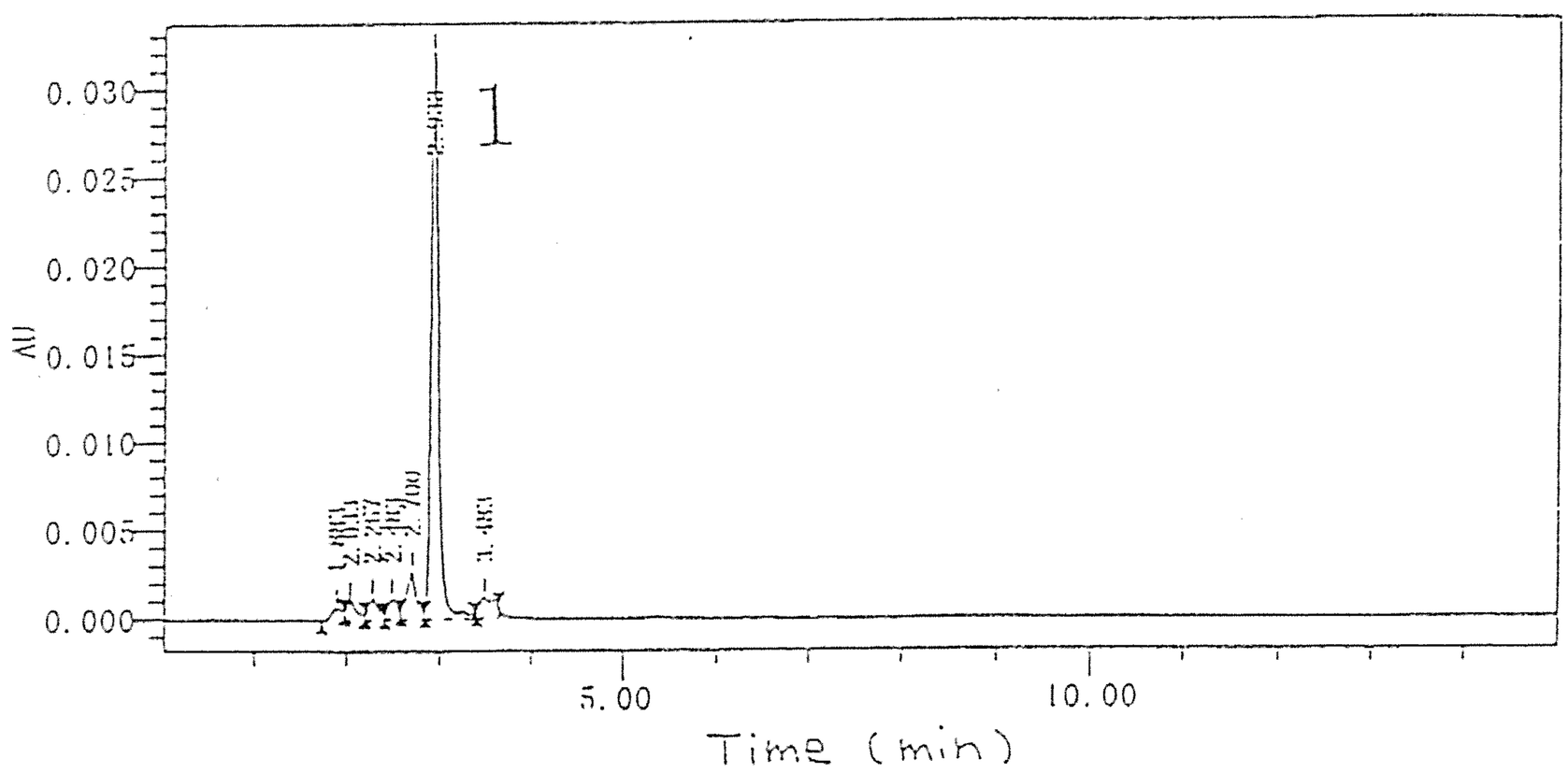


Fig. 7-5 Chromatogram of PDs in exhaust gas sample.

1: *m*-PD(36.3ng).

７．３．１０　本分析法のクロスチェック結果[10)]

PD 濃度が 10 mg/ℓ 及び 1 mg/ℓ の溶液を用いて、UV 法は１０機関、蛍光法は７機関の参加を得て本分析法のクロスチェックを行った。この結果、UV 法では、室間変動係数が 10 mg/ℓ では 3.2～7.9 %、1 mg/ℓ では 9.3～20 % と良好であり、蛍光法では、室間変動係数が 10 mg/ℓ では 3.4～8.0 %、 1 mg/ℓ では 7.8～10 % と良好であった。こうして、本分析法は将来、公定法として採用できると考えられた。また、アニリン類の希塩酸中での安定性を考えると、本方法で排ガス中の PD 及びアニリン類の一斉分析が可能と考えられる。

結論

排ガス中のフェニレンジアミンを希塩酸で捕集し、UV又は蛍光検出器付きHPLCで分析することにより、μg/m^3 レベルの分析ができる。

文献

１）荒木　峻、沼田　眞、和田　攻：環境科学辞典, p686, 東京化学同人, 東京（1985）

２）上原陽一：化学物質安全性データブック, pp863-868, オーム社（1986）

３）Environment Agency JAPAN:CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT, p119 (1995)

４）服部幸和：大阪府新条例における大気有害物質測定方法の検討について, 環境化学, 6, 233-239 (1996)

５）西村貴司、服部幸和、牧　定雄：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅳ）―GC/MS によるフェニレンジアミンの定量―, 環境化学, 7, 257-266 (1997)

６）GUNDERSON, E.C. and ANDERSON, C.C.:A Sampling and Analytical Method for Airborne *m*-Phenylenediamine(MPDA) and 4,4'-Methylenedianiline(MDA), *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 49, 531-538 (1988)

７）山口之彦、福島　実、山本　武：水質、底質または生物中化学物質に関する分析法―*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン―, pp50-56, 化学物質分析法開発総覧（上巻）, 環境庁環境保健部保健調査室（1991）

８）日本分析化学会関東支部編：高速液体クロマトグラフィーハンドブック, 丸善（1985）

９）経済産業省・環境省：平成１６年度ＰＲＴＲデータの概要　(2006)

10）大阪府環境農林水産部環境指導室・大阪府公害監視センター：有害物質測定法開発検討調査報告書　クロスチェック編　(2000)

第８章　悪臭物質としてのアルデヒド類の分析

８．１　はじめに

アルデヒド類は有害大気汚染物質として関心が払われてきたが、悪臭防止法の改正によりアセトアルデヒドの他にプロピオンアルデヒドからバレルアルデヒドまでが規制対象となり[1)]、悪臭物質としても注目されている。アルデヒド類の分析方法としては 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）によるアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン（アルデヒド-DNPH）への誘導体化によりガスクロマトグラフ（ＧＣ）[2)～4)]や高速液体クロマトグラフ（HPLC）[5)]を用いて分析を行う方法がよく用いられてきた。また現在はより高感度な分析を志向してDNPH以外の誘導体化試薬についても検討され成果が出ている。こうした研究の経緯については西川らの総説[6)]に詳しい。

DNPH 誘導体化法は簡便で、工場排ガスのルーチン分析に適しているが、実際の現場で用いる際の詳細な条件等についての報告例は少ない。

本章では公定法をもとに、Waters 社製の SEP PAK DNPH-Silica を捕集管として用い、悪臭防止法では規制されていないが、規制物質とともに排出が予想されるホルムアルデヒドもあわせて検討し、この捕集管特有のブランクや低濃度添加回収実験等について詳細な検討を試み、大気試料や印刷工場の排ガス試料に適用し、アルデヒド類のルーチン分析を迅速かつ精度よく行える条件を検討した結果を述べる。

８．２　実験方法

８．２．１　試薬及び標準溶液の調製

ホルムアルデヒド-DNPH を除くアルデヒド-DNPH は、これらの混合溶液である和光純薬工業製の悪臭物質試験（GC）用を用い、ホルムアルデヒド-DNPH は和光製の悪臭物質試験（HPLC）用を用いた。これらを酢酸エチルで希釈して検量線用標準溶液とした。内標準ジフェニルアミンは和光製の特級を用い、酢酸エチルで 100 mg/ℓ とした。

塩化ナトリウム、エタノール、無水硫酸ナトリウム、酢酸エチルは和光製の残留農薬試験用を用い、塩酸は和光製の有害金属測定用、アセトニトリルは和光製の HPLC 用を用いた。

８．２．２　捕集管

粒径 55～105 μm のシリカゲルにDNPH　1 mg を含浸させた充填剤を 350 mg 充填した SEP PAK DNPH-Silica カートリッジ（Waters 製）を捕集管として用いた。捕集管は両端を密栓して冷暗所に保存し使用時に開封した。

８．２．３　強カチオン交換樹脂とその調製

ポリマー系の基材にスルホプロピル基を導入した強カチオン交換ゲル 1 mℓ を充填した東ソー製のTOYOPAK ICSP M を洗浄して用いた。洗浄の方法は公定法に従い、水、1 mol/ℓ の塩化ナトリウム水溶液、水、1 mol/ℓ の塩酸、水、エタノール、アセトニトリルの順に各 6 mℓ で洗浄した。なお、植山ら[7]によれば、この樹脂は未洗浄でも使用可能である。

８．２．４　試料採取方法

試料採取には、捕集管と流量調整コック、吸引ポンプ、流速計、積算流量計の順にシリコンチューブで接続した装置を用いた。流量調整コックで 1 ℓ/min 程度となるように流速を調節し 30 ℓ 程度の試料ガスを吸引した。採取後の捕集管は両端を密栓して保管した。

８．２．５　分析操作

試料ガスを採取した捕集管に、未反応の DNPH を除去する目的で強カチオン交換樹脂を接続し、アセトニトリル 2 mℓ でアルデヒド-DNPH を溶出させた。これに 0.1 g の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、窒素ガスを吹き付けて約 0.05 mℓ まで濃縮し、内標準ジフェニルアミンを加えて（ 100 mg/ℓ を 80 μℓ ）酢酸エチルで 1 mℓ に定容した。このうち 1 μℓ を GC に注入した。GC/FTID の分析条件を Table 8-1 に示す。なおアセトニトリル溶出液を 0.05 mℓ 未満に濃縮するとアルデヒド誘導体化物の損失が見られた。

Table 8-1 Operational conditions for GC/FTID

GC/MS	HP5890Ⅱ(Hewlett-Packard)
Column	J&W DB-1 (30 m× 0.25 mm i.d., df =0.25 μm)
Carrier gas	He 15 psi
Oven temperature	50 ℃ (1min)-25 ℃/min-200 ℃-3 ℃/min-250 ℃(10min)
Injection temperature	250 ℃
Injection mode	Splitless
Purge-off time	1.5 min
Injection volume	1 μl
Detector temperature	250 ℃

８．３　結果と考察

８．３．１　標準品の分析

GC に使用するカラムとして DB-1 を用いて分離条件等を検討した。標準物質の代表的クロマトグラム Fig. 8-1 に示す。対称構造を持つホルムアルデヒド、イソブチルアルデヒド以外のアルデヒド-DNPH は２本の異性体のピークが現れた。なお２本の異性体のピークが現れるものは、ピーク面積を合算して定量に用いた。また各アルデヒド-DNPH 間あるいは各アルデヒド-DNPH とアセトン-DNPH、アクロレイン-DNPH、メチルイソブチルケトン

-DNPH との分離は良好であった。

８．３．２　測定値の再現性の検討

内標準を加えた標準溶液を 4 回繰り返し測定し、測定値（標準溶液中のアルデヒド-DNPH の面積値/標準溶液中の内標準の面積値）の再現性を調べた。結果を Table 8-2 に示す。標準溶液の濃度はアルデヒドの濃度として 0.5 mg/ℓ、5 mg/ℓ のものについて検討した。各４回ずつ測定し、0.5 mg/ℓ では変動係数 5.1～16.6 %、5 mg/ℓ では 1.5～17.9%と良好な結果が得られた。

Table 8-2 Reproducibility of relative peak area on 4runs

DNPH-derivatives	Relative standard deviation (%)	
	5 mg/l	0.5 mg/l
Formaldehyde	8.2	15.0
Acetaldehyde	3.6	7.7
Propylaldehyde	4.1	12.8
Isobutyraldehyde	6.7	5.1
n-Butylaldehyde	4.7	13.7
Isovaleraldehyde	1.5	16.6
n-Valeraldehyde	17.9	15.0

８．３．３　アセトニトリル溶出量の検討

捕集管から各誘導体を回収するのに必要なアセトニトリル量について検討した。捕集管に各誘導体をアルデヒドの量に換算して 1 μg となるように添加し、窒素で溶媒を除去した後、アセトニトリルを 1 mℓ ずつ流して分析した。結果を Table 8-3 に示す。この結果溶出に用いるアセトニトリルの量は 2 mℓ でよいことがわかった。

Table 8-3 Sample recovery test

DNPH-derivatives	Recovery (%)			
	Amount of acetonitrile			
	0-1 ml	1-2 ml	2-3 ml	3-4 ml
Formaldehyde	84		0	0
Acetaldehyde	93	4.5	0	0
Propylaldehyde	115	0	0	0
Isobutyraldehyde	87	4.6	0	0
n-Butylaldehyde	98	0	0	0
Isovaleraldehyde	103	0	0	0
n-Valeraldehyde	131	0	0	0

８．３．４　捕集管からのブランクの検討

捕集管からのブランク値について検討した。購入後まもない捕集管３個を冷暗所から取

り出し分析を行った。そのクロマトグラムを Fig. 8-2 に示す。ホルムアルデヒド-DNPH がホルムアルデヒドの量として平均 0.0577 μg、アセトアルデヒド-DNPH がアセトアルデヒドの量として平均 0.106 μg 検出された。本実験期間中はこの平均値を大きく超えるものはなかった。また添加回収等の実験では、検出された誘導体の量からブランク値を引いたものを定量に用いた。

８．３．５　破過容量の検討

捕集管を２本連結し、前段に各誘導体をアルデヒドの量に換算して 1 μg となるように添加し、室内空気 40 ℓ を 1 ℓ/min で吸引して別々に分析したところ、後段からはホルムアルデヒド-DNPH とアセトアルデヒド-DNPH がブランクの程度検出されただけで、前段の回収率もほぼ 100 % であった。前段のホルムアルデヒド-DNPH とアセトアルデヒド-DNPH の回収率が他のアルデヒド-DNPH と比べて高かったが、これは室内空気中のアルデヒドから生成したものと考えられた。こうして大気 40ℓ程度を吸引しても破過しないことがわかった。

８．３．６　検量線

各アルデヒドとも濃度比が 0.0625～1.25 の範囲で良好な直線性が得られた。なお、濃度比が 1.25（アルデヒドの溶液濃度として 10 mg/ℓ ）を超えると検量線の直線性が悪くなったので、これ以上の濃度の試料溶液は酢酸エチルで希釈して、濃度比が 0.0625～1.25 の範囲になるようにした。

８．３．７　定量下限の検討

本分析法における各アルデヒドの定量下限について検討した。各誘導体をアルデヒドの量に換算して 0.5～0.8 μg となる量をマイクロシリンジで捕集管に添加し、窒素を 1 ℓ/min で 5 ℓ 通気して溶媒を除去した後アセトニトリルで溶出させ、酢酸エチルに転溶し、内標準を添加して試料を作った。この方法で同一の添加量につき４回分析した。得られた標準偏差から検出力を求め、本報告では、クロマトグラムの形状・繰り返し精度・ブランク値のレベル等から判断し、検出力の平均値の３倍を検出下限として[8)]、25 ℃ での大気 30 ℓ 吸引時の検出下限を計算した。またこの値をもって各アルデヒドの定量下限とした。同時に変動係数、添加回収率を求めた。結果をTable 8-4 に示す。

定量下限はホルムアルデヒドが 3.2 ppb、アセトアルデヒドが 5.3 ppb、プロピオンアルデヒドが 2.5 ppb、イソブチルアルデヒドが 1.7 ppb、ノルマルブチルアルデヒドが 3.3 ppb、イソバレルアルデヒドが 1.8 ppb、ノルマルバレルアルデヒドが 5.4 ppb であった。これらの定量下限は悪臭防止法の敷地境界線基準レベルに十分対応できるレベルである。

Table 8-4 Recovery and Relative standard deviation on 4runs

DNPH-derivatives	Amount added					
	0.8 μg		0.6 μg		0.5 μg	
	Recovery(%)	R.S.D.(%)	Recovery(%)	R.S.D.(%)	Recovery(%)	R.S.D.(%)
Formaldehyde	–	–	88	3.1	87	6.1
Acetaldehyde	83	11.9	87	8.1	73	7.3
Propylaldehyde	98	4.1	112	8.1	92	6.0
Isobutyraldehyde	93	5.9	106	2.8	103	6.2
n-Butylaldehyde	91	10.3	102	8.0	103	10.8
Isovaleraldehyde	108	7.4	118	3.9	107	6.9
n-Valeraldehyde	101	22.5	125	15.0	101	17.9

８．３．８　溶液中の各誘導体の保存性の検討

８．３．７で用いた 0.6 μg 添加の試料を冷蔵庫に保存して３日後に分析した。結果を Table 8-5 に示す。３日後でも顕著な減少傾向は認められなかった。捕集管中での保存性については定量的な実験は行っていないが汚染の影響が懸念される。

Table 8-5 Stability of Aldehyde-DNPHs in ethylacetate

DNPH-derivatives	Recovery (%)		
	initial	3days later	3days later/initial (%)
Formaldehyde	90	95	106
Acetaldehyde	87	99	114
Propylaldehyde	114	113	99
Isobutyraldehyde	105	110	105
n-Butylaldehyde	98	123	126
Isovaleraldehyde	119	114	96
n-Valeraldehyde	109	89	82

８．３．９　実試料への適用

本方法を印刷工場の排ガスに適用した。そのクロマトグラムを Fig. 8-3 に示す。工場敷地境界でホルムアルデヒドが 39 ppb、アセトアルデヒドが 56 ppb 検出された。実試料ではホルムアルデヒド、アセトン、アクロレイン等も検出されるので採取量に十分注意する必要があった。またブチルアルデヒド、バレルアルデヒドでは妨害ピークとの判別が難しいものもあった。

結論

悪臭防止法で規制されているアルデヒド類をルーチン分析する上での諸条件が明らかと

なった。

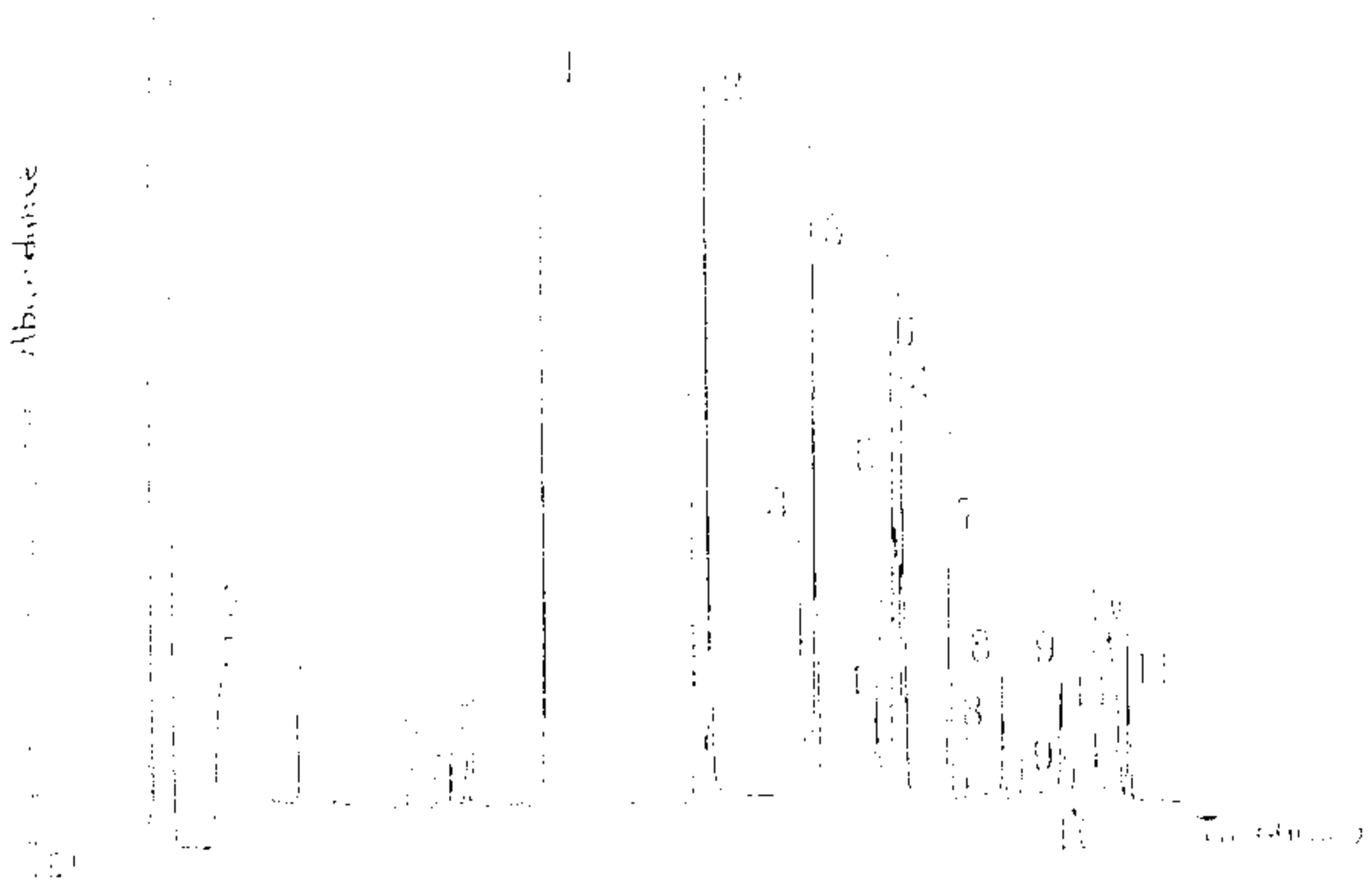


Fig. 8-1 Typical chromatograms of standard substances.

1: diphenylamine 2: formaldehyde-DNPH 3: acetaldehyde-DNPH
4: propylaldehyde-DNPH 5: acetone-DNPH 6: acrolein-DNPH
7: isobutyraldehyde-DNPH 8:n-butylaldehyde-DNPH
9: isovaleraldehyde-DNPH 10: n-valeraldehyde-DNPH
11: methylisobutyrketone-DNPH.

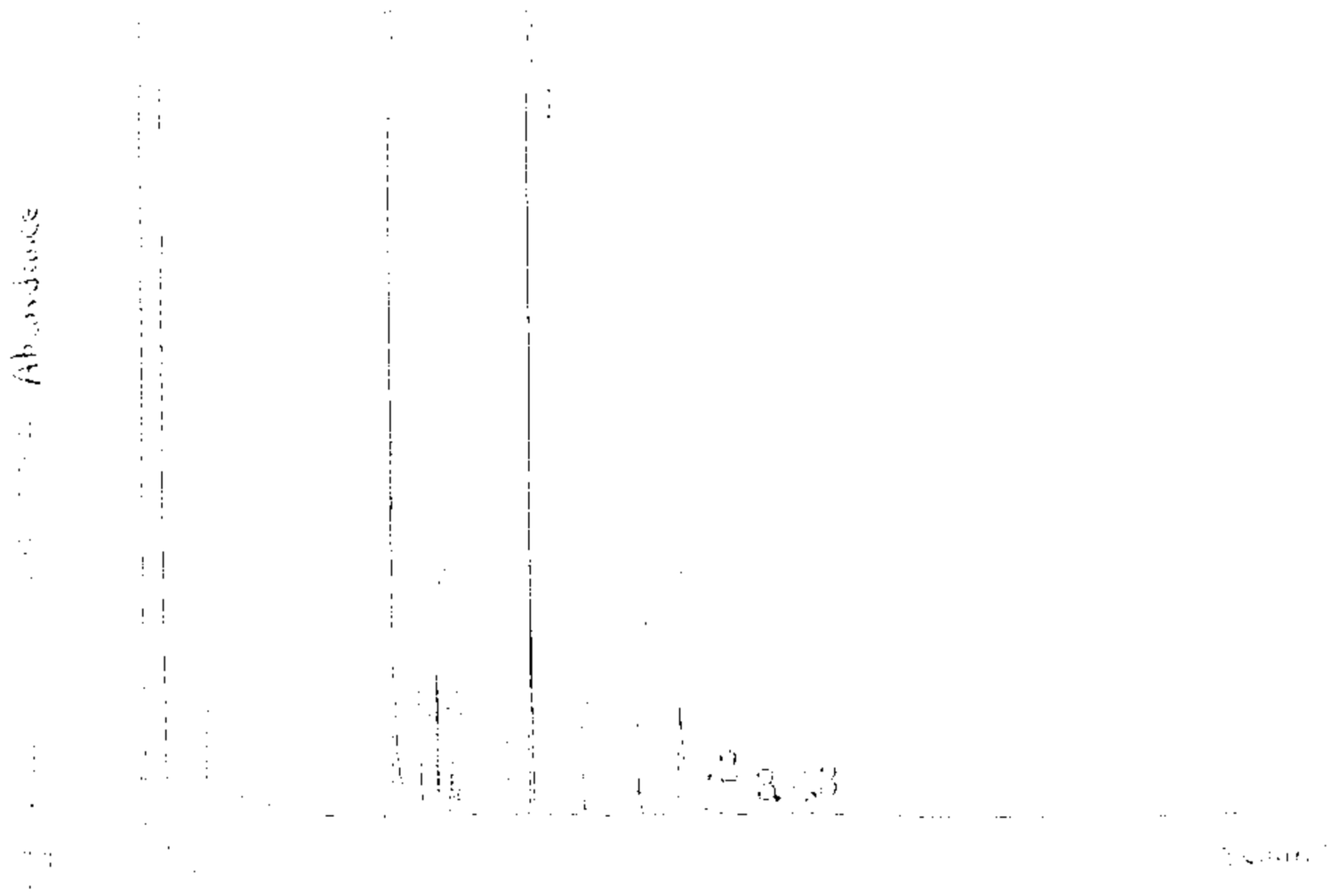


Fig. 8-2 Typical chromatogram of blank sample.

1:diphenylamine 2:formaldehyde-DNPH 3:acetaldehyde-DNPH.

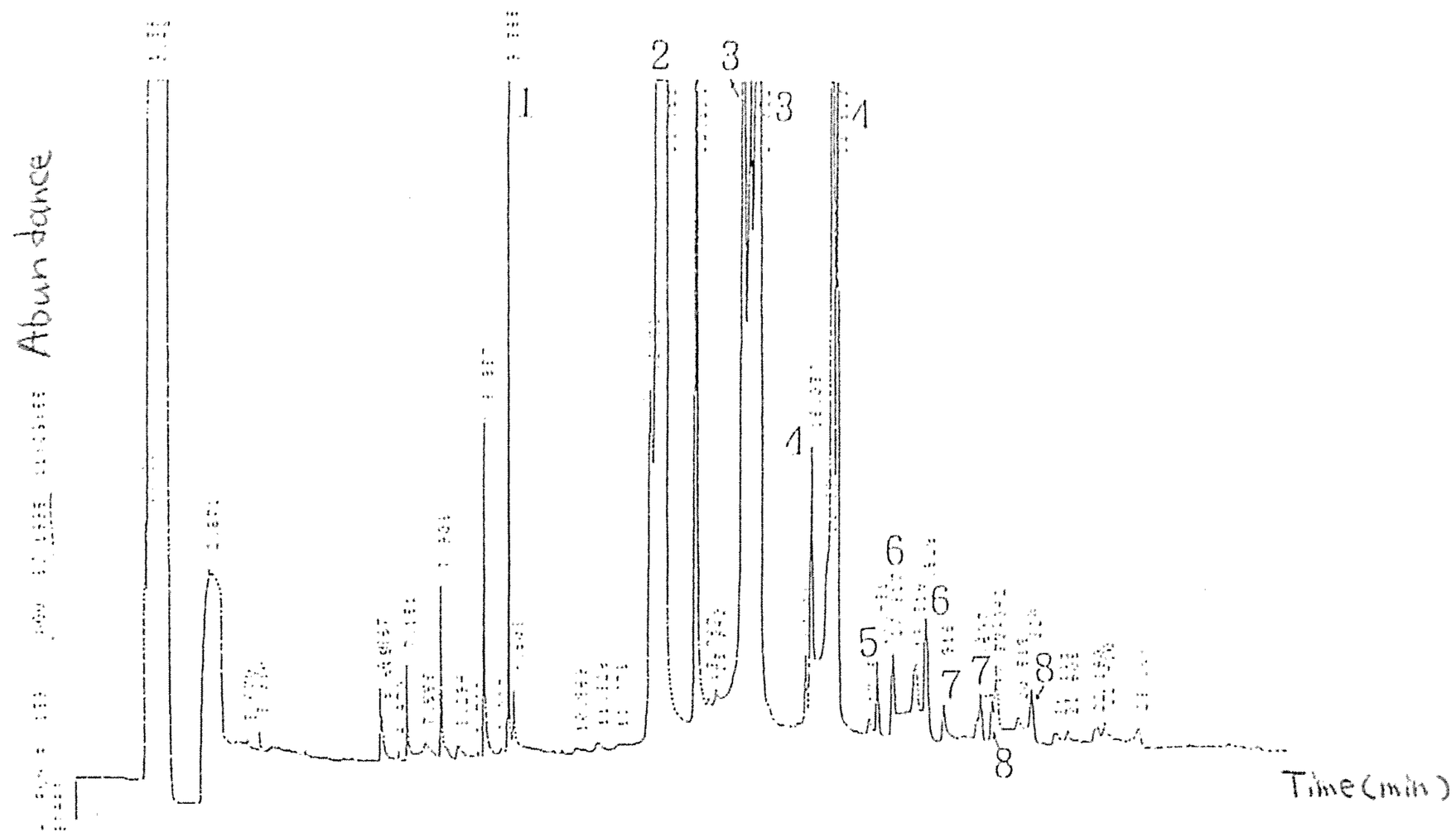


Fig. 8-3 Typical chromatogram of a gas sample.

1: diphenylamine 2: formaldehyde-DNPH 3: acetaldehyde-DNPH

4: propylaldehyde-DNPH 5: isobutyraldehyde-DNPH 6: n-butylaldehyde-DNPH

7: isovaleraldehyde-DNPH 8: n-valeraldehyde-DNPH.

文献

１）悪臭防止法

２）Papa L., J. and Turner L., P.:Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones, *J. Chromatogr. Sci.*, 10, 744 (1972)

３）斉藤　貴、高品　徹、柳沢三郎、白井恒雄：ガラスキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフィーによる自動車排気ガス中微量低級カルボニル化合物の定量, 分析化学, 32, 33 (1983)

４）西川　都、山下幸康、平石俊英：ガスクロマトグラフ法による大気及び工場排ガス中の脂肪族アルデヒドの分析, 環境技術, 20, 506 (1991)

５）Kuwata K., Uebori M., Yamasaki H. and Kuge Y.:Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 55, 2013 (1983)

６）西川治光、安原昭夫：誘導体化ガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーによる大気中アルデヒドの測定, 環境化学, 5, 199 (1995)

７）植山洋一、久嶋鉄郎：アルデヒド類及び有機溶剤の悪臭物質測定法について, 福井県環境科学センター年報, 24, 58 (1994)

８）環境庁環境保健部保健調査室：化学物質分析法開発マニュアル　(1987)

第９章　汚染河川中の微量元素の挙動

９．１　はじめに

ICP-MSは微量元素の多成分同時定量に適しており、水道水・河川水・海水等の試料について多くの研究が行われている。しかし、これまでの研究は特定の試料や元素についての定量法に主眼が置かれており、河川水中の微量元素の挙動に関する報告は少ない。また、微量元素の挙動に着目した研究においても[1)、2)]、溶存状のものを対象としているため、汚染機構の解明には不備がある。

河川水等における重金属等の汚染機構の解明を行うためには、各元素の溶存態だけでなく、全量も把握し、それらの挙動を類型化することが必要と考えられる。

本章では、夏季に赤水の苦情が絶えない大阪府見出川において、１３種の元素につき、ICP-MS により全量と溶存態の量を把握し、それらの上流から下流への挙動を検討・類型化し、この結果、原因事業場を特定して苦情を解決した結果を述べる。

９．２　実験方法

９．２．１　使用試薬

標準溶液は、SPEX 社製 XSTC-480 を用いた。内標準溶液は同社製の XSTC-538 を用いた。硝酸は和光純薬製の有害金属測定用を用い、超純水は MILLIPORE 純水装置を用いて精製した MILLI-Q 水を用いた。

９．２．２　試料の採取及び前処理

試料は、平成１３年６月下旬の午前１０～１１時及び午後２～３時に、ポリプロピレン製の容器に採水した。全量を定量する試料は現地で硝酸を添加し、実験室に持ち帰り、溶存態を定量する試料は採水後、現地でろ過して硝酸を添加し、実験室に持ち帰った。

採水は、上流に鉄鋼関係工場の排水が流入する河川について調査を行った。採水地点は上流から下流を a から e 地点とし、e 地点の底層水を f 地点とした。a から d 地点は本河川の本流であり、a から b 地点までは 300 m 程度、b から c 地点、及び c から d 地点は 100 m 程度である。d 地点から本流の脇にヨット等係留施設である e 及び f 地点がある。また、d 地点から 100 m 程度先は大阪湾である。

これら試料を超純水で１０倍に希釈し、 1 % となるように硝酸を加え、 80 ℃ のオーブンで約２時間加熱した[3)]。これを放冷後、ICP-MSで測定した。測定条件をTable 9-1-1～9-1-3 に示す。

Table 9-1-1 Operational conditions for ICP-MS

ICP-MS	Agilent 7500
RF power	1400 W
RF matching	1.75 V
Carrier gas flow	1.18 l/min(Ar gas)
Sampling depth	8.2 mm
Time for integral calculus	0.1-4.0 s/point

Table 9-1-2 Internal standards and determined elements

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Mo	Sb	Pb	U
(mass number)	11	27	52	55	56	65	66	75	82	95	121	208	238
internal standards	Be	Co	Co	Co	Co	In	Y	Y	Te	Y	In	Tl	Tl
(mass number)	9	59	59	59	59	115	89	89	125	89	115	205	205

Table 9-1-3 Determination limit (DL)

determined elements	B	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Mo	Sb	Pb	U
DL(μg/l)	0.21	2.0	0.037	0.019	5.1	0.090	0.27	0.15	0.14	0.011	0.015	0.016	0.0023

９．３　結果と考察

９．３．１　試料河川水の状態

試料河川水のpHと水温をTable 9-2 に示す。また、この河川の平均流量は平成１１年の調査では 0.26 m^3/s であった[4)]。

Table 9-2 General condition of the polluted river

Sampling point	a	b	c	d	e	f
am						
pH	7.3	7.2	7.6	7.3	7.9	8.0
water temp.(℃)	27.5	26.0	25.0	24.5	24.0	24.5
pm						
pH	7.8	8.3	7.7	6.9	7.2	7.0
water temp.(℃)	29.8	29.0	29.8	28.0	28.0	27.0

９．３．２　共存塩の濃度レベルについて

本試料の採水地点が海に近いので、Na、Mg、K、Ca がどの程度含まれているか調べた。各元素とも ICP-MS で採水地点 a から f の午前及び午後のろ過試料を適宜希釈してこれらの濃度を測定した。この結果、午前と午後では採水地点による濃度はほぼ同じであった。採水地点 a と b では、これら４元素で 100 mg/ℓ 程度、採水地点 c から f では 2000 mg/ℓ

程度であった。このうち、採水地点cからfでは、これら４元素の存在比が海水での存在比と類似しており、濃度は海水の１０分の１程度であり、海水の影響が考えられた。しかし、各試料を１０倍希釈した場合、これらの塩濃度は最大でも合計 200 mg/ℓ程度であり、各試料を１０倍希釈することで、これら４元素の影響はほとんどないと考えられた[3)]。

９．３．３　採水地点による各微量元素の全量濃度の変化

全量濃度の変化については、上流から下流に行くに従って、３つのタイプが見られた。第１のグループは上流から下流に行くに従い、濃度が増加傾向を示した。このグループの代表として B の例を Fig. 9-1-1 に示す。このグループには、B、As、Se、Mo、U が含まれた。a 及び f 地点でのこれらの濃度を Table 9-3-1 に示す。

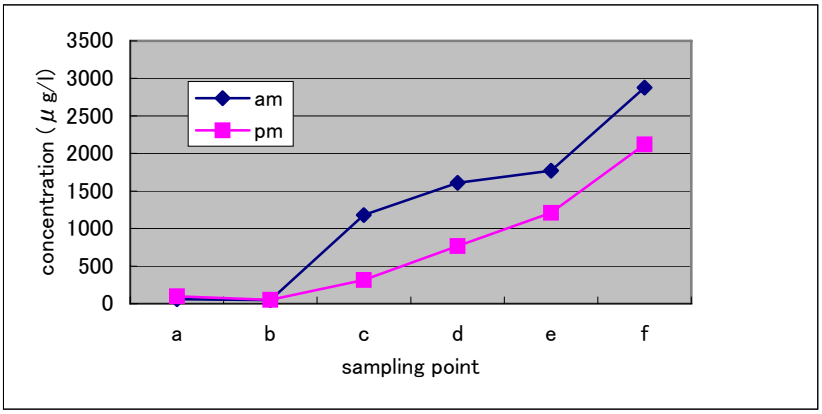


Fig. 9-1-1 Typical pattern of Type-1 (B, total concentration).

Table 9-3-1 Determined value of Type-1

μg/l

Sampling point	B	As	Se	Mo	U
a-am	57	1.2	<0.14	2.2	0.27
a-pm	97	1.5	0.54	4.5	0.33
f-am	2800	6.3	36	7.8	1.9
f-pm	2100	5.0	25	6.1	1.4

第２のグループは上流から下流に行くに従い、濃度が減少傾向を示した。このグループの代表として Fe の例を Fig. 9-1-2 に示す。このグループには、Al、Mn、Fe、Zn、Pb が含まれた。a 及び f 地点でのこれらの濃度を Table 9-3-2 に示す。

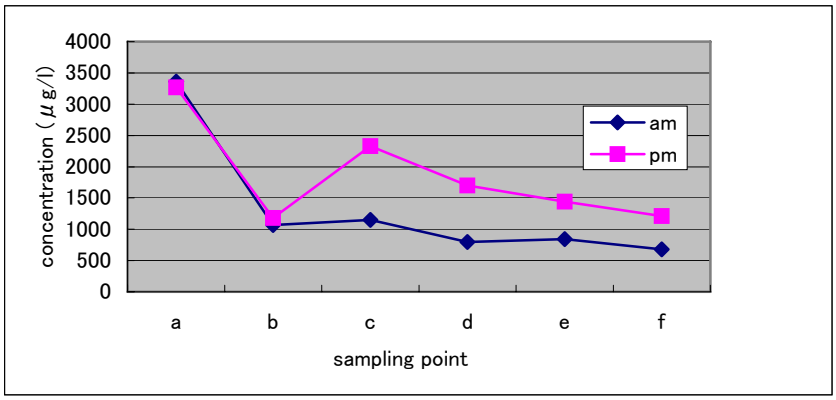


Fig. 9-1-2 Typical pattern of Type-2 (Fe,total concentration).

Table 9-3-2 Determined value of Type-2

μg/l

Sampling point	Al	Mn	Fe	Zn	Pb
a-am	180	140	3300	110	16
a-pm	220	110	3200	160	11
f-am	94	75	680	12	1.4
f-pm	100	88	1200	25	3.8

第３のグループは上流から下流に行くに従い、濃度はほぼ一定であった。このグループの代表として Cr の例を Fig. 9-1-3 に示す。このグループには、Cr、Cu、Sb が含まれた。a 及び f 地点でのこれらの濃度を Table 9-3-3 に示す。

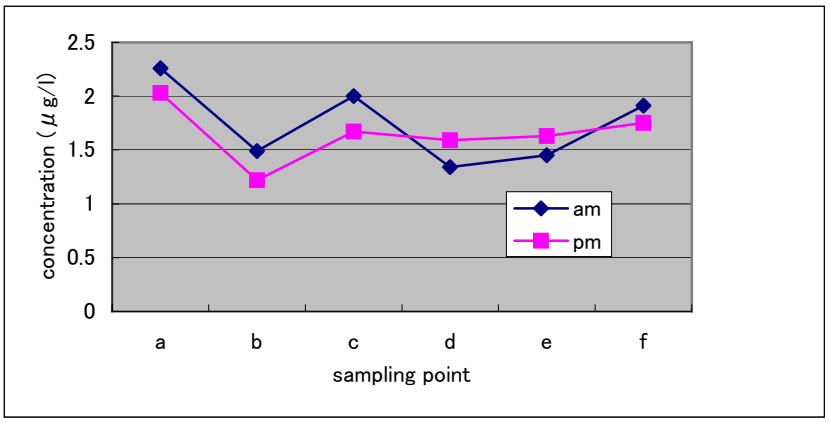


Fig. 9-1-3 Typical pattern of Type-3 (Cr,total concentration).

Table 9-3-3 Determined value of Type-3

μg/l

Sampling point	Cr	Cu	Sb
a-am	2.2	4.7	0.32
a-pm	2.0	8.0	0.39
f-am	1.9	4.9	0.53
f-pm	1.7	4.7	0.40

このうち、第１のグループで、**B**や**U** は一般に河川水より海水の方が濃度が高いと考えられ、また、上流から下流に行くほど**U**[2)] そして**B**[5)] の濃度が高くなっている報告もあり、このグループに属する元素は人為的な汚染とは関係せず、海水の影響が考えられた。これは９．３．４で述べる溶存態がほぼ同じような濃度の増加傾向を示したことからも推察された。

第２のグループについては、下水や鉄鋼関係の排水などに多量に含まれる元素類である。このグループでは、いずれも上流の濃度が通常の河川水のレベルよりも高く、下流に行くに従って、希釈あるいは沈殿物の沈降により濃度が減少傾向を示しているのではないかと考えられた。

第３のグループは濃度レベルからすれば、汚染原因と推測させるものではなかった。

９．３．４　採水地点による各微量元素の溶存態濃度の変化

各元素の全量に占める溶存態の割合を Table 9-4 に示す。溶存態濃度については、９．３．３で区分した３つのグループごとに考察する。

Table 9-4 Ratio of soluble components in total concentration of 13 traceelements

Sampling point*	B	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Se	Mo	Sb	Pb	U
a-am	100	13	23	93	6.1	100	98	67	-	100	100	11	80
a-pm	100	36	34	81	4.3	35	60	55	100	86	79	5.2	67
b-am	100	10	49	90	7.3	100	100	73	30	100	86	12	89
b-pm	100	10	24	53	7.2	45	19	78	100	100	60	9.5	80
c-am	100	17	58	98	8.6	94	100	98	100	100	72	14	93
c-pm	100	24	44	93	2.2	37	90	81	100	99	97	14	94
d-am	100	6.9	56	84	10	55	100	80	89	91	70	15	89
d-pm	99	6.8	53	87	5.5	57	100	84	99	92	85	1.0	87
e-am	93	7.7	56	79	10	46	100	86	90	91	75	100	91
e-pm	100	17	49	93	8.4	100	100	92	100	98	98	12	90
f-am	100	10	90	100	30	100	100	98	100	93	92	19	89
f-pm	94	15	53	84	15	47	100	90	92	91	93	21	93
min.	93	6.8	23	53	2.2	35	19	55	30	86	60	1.0	67
max.	100	36	90	100	30	100	100	98	100	100	100	100	94
average	98	14	49	86	9.5	68	88	81	83	95	83	19	86

*'a-f' means sampling points
*'am' 'pm' means sampling time

第１のグループに属する元素は、溶存態においても、上流から下流に行くに従い濃度が増加傾向を示した。**B** の例を Fig. 9-2-1 に示す。また、各元素の増加傾向は、全量と溶存態でほぼ同じパターンを示した。これはつまり、各採水地点で溶存態の比率が一定であるこ

とを示しており、人為的汚染の影響は少ないと考えられた。また、このグループの元素は溶存態の比率が高く、平均値で 80～100 % であった。

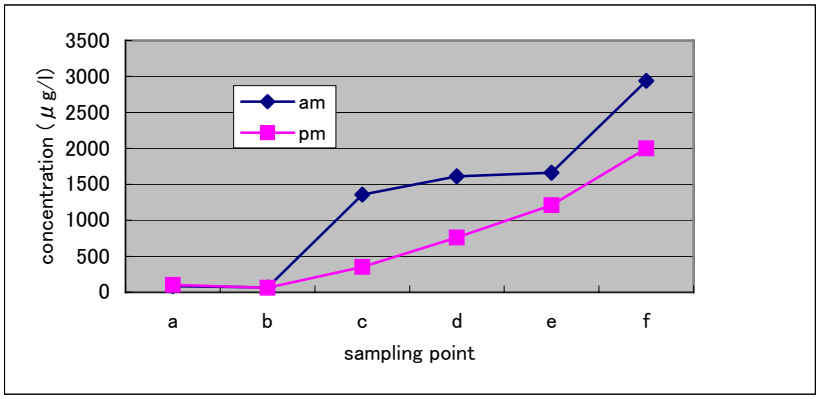


Fig. 9-2-1 Typical pattern of Type-1 (B,soluble components).

２つめは全量濃度では、上流から下流に行くに従い、濃度が減少傾向を示すグループである。Fe の例を Fig. 9-2-2 に示す。このグループに属する元素は、全量では明確な減少傾向を示しながら、溶存態では、Al、Mn、Zn ではやや減少傾向が見られたものの、いずれも全量の時ほど明確な減少傾向が見られなかった。また、全量と溶存態の濃度変化のパターンはあまり似ていなかった。このグループは、従来の溶存態による濃度評価では、汚染評価には適さないと考えられた。また、このグループのうち、Al、Fe 及び Pb は溶存態の比率が低く、順に平均値で、14、9.5、19 % であった。これらは大部分が、沈殿等の浮遊物として存在していたと考えられる。

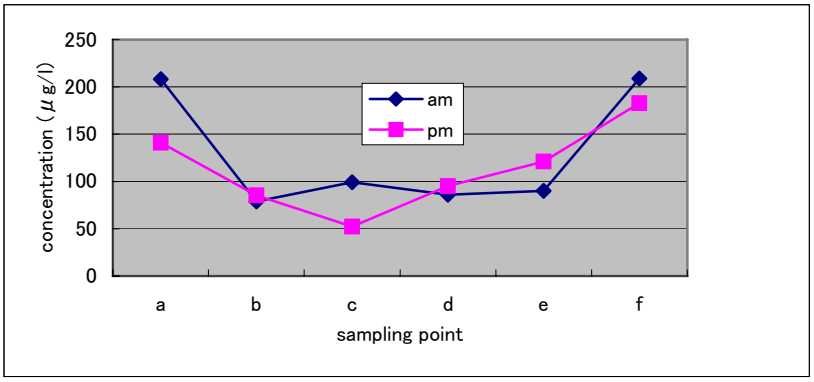


Fig. 9-2-2 Typical pattern of Type-2 (Fe,soluble components).

第３のグループは上流から下流に行くに従い、濃度がほぼ一定のグループである。Cr の例を Fig. 9-2-3 に示す。このグループに属する元素は、溶存態においても明確な増加、減少傾向は見られなかった。また、このグループの溶存態の比率は他のグループの中間に位置し、平均値で Cr、Cu、Sb の順に 49、68、83％ であった。

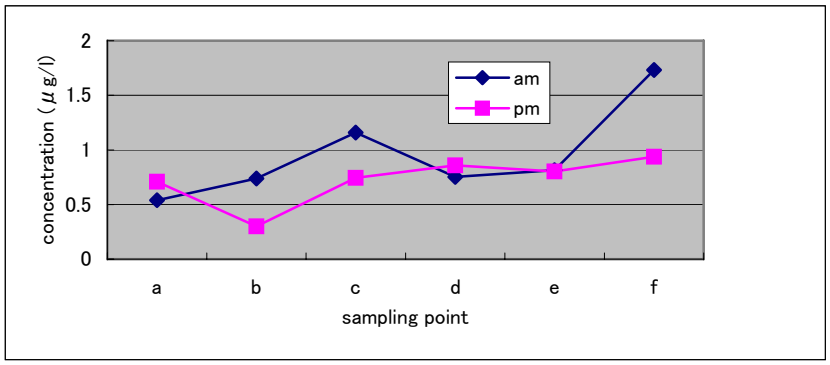


Fig. 9-2-3 Typical pattern of Type-3 (Cr,soluble components).

９．３．５　追跡調査

平成１３年８月上旬に９．３．３及び９．３．４のような追跡調査を行ったところ、各元素の挙動は９．３．３及び９．３．４の類型化が適用された。また、Fe、Mn 等の第２グループの元素を大量に排出している周辺工場を調査したところ、特定工場の逆洗水から大量に Fe、Mn 等が見出川に排出されていることがわかり、赤水苦情は解決した。

結論

大阪府見出川での１３種の微量元素挙動を３つの型に類型化できた。

文献

1）岩下正人、堀　泰子、島村　匡：相模川下流域、中小支流河川水中の微量元素濃度, 環境化学, 5, 585-596 (1995)

2）河野昭宏、寺澤爵典、大上竜也、河野一之、長谷川靖：県内河川水におけるウラン濃度, 研究報告（三重県環境保全事業団）, 7, 97-100 (2001)

3）西村貴司：ICP-MS による水質中１５微量元素の同時定量, 大阪府公害監視センター所報, 22, 43-53 (2002)

4）大阪府：平成１１年度大阪府域河川等水質調査結果報告書 (2001)

5）善国信隆、関　豊、岩坪健治、小熊幸一：イオン交換濃縮/誘導結合プラズマ発光分析法による河川水中のホウ素の定量, 分析化学, 50, 203-208 (2001)

第１０章　木材中の微量元素と二酸化窒素浄化機能

１０．１　はじめに

最近シックハウスが問題となっており、スギ・ヒノキをはじめとする自然素材を多用した住宅建築が望まれている。しかし、間伐材の問題等のため、これら自然素材は工業品よりも価格が高くなっており、一般にはあまり自然素材を多用できない。大阪府でも、間伐材の有効利用は林業振興のためにも急務であるが、間伐材に市場価値を持たせるような画期的な成果はあがっていない。そこで我々は、特にこれら木材の大気汚染物質浄化能力、とりわけ自動車排ガスに多量に含まれ、喘息との関係が指摘されている二酸化窒素の浄化能力を検証した[1)、2)]。この研究では、スギ・ヒノキ・米スギの二酸化窒素浄化機構を検討した。その浄化機構は、リグニンによる吸収反応、セルローズ触媒による二酸化窒素と水の不均質反応で硝酸等が生成する反応、及び木材中のポリフェノール等の還元剤による一酸化窒素への還元反応等により構成されていると考えられた。

このうち、木材中の還元剤による一酸化窒素への還元については、国産材のスギ・ヒノキと米スギとは異なる挙動が見られた。すなわち、スギ・ヒノキでは、吸収された二酸化窒素の一部は還元剤により、時間とともにゆるやかに一酸化窒素へと変化していったが、米スギでは、吸収された二酸化窒素は、ほぼ瞬間に一定量の一酸化窒素に還元され、生成する一酸化窒素量が極大となったあと、その生成量はゆるやかに漸減していった。二酸化窒素を一酸化窒素に還元する反応は、木材に含まれるポリフェノール類等の還元性物質が関与していると考えられたので、セルローズを担体として、その表面にこれらの溶液を塗布し、木材と同様に二酸化窒素を通気したところ、スギ・ヒノキ型のゆるやかな還元反応を再現できたが、米スギのような極大値を得る反応は再現できなかった。そこで、スギ・ヒノキと米スギの一酸化窒素還元機構の違いには、ポリフェノール等の有機物質よりも、木材に含まれる微量元素等の無機物質が関与しているのではないかと考えた。

しかし、木材中の微量元素については、その機能も不明なためほとんど検討されておらず、比較するデータもあまり見られない。本章では、スギ・ヒノキと米スギでの微量元素含有量及びその差違を明らかにすることを主目的として検討したところ、興味深い知見が得られたので、その結果を述べる。

１０．２　実験方法

１０．２．１　使用した木材等について

スギ(*Cryptomeria japonica*)は、樹齢４０年・自然乾燥１年の吉野産(sample a)及び自然乾燥約４０年・自然乾燥４ヶ月の高知産(sample b)を用いた。ヒノキ(*Chamaecyparis obtuse*)は、樹齢７０年・自然乾燥 4.5 年の吉野産(sample a)及び樹齢４５年・自然乾燥６ヶ月の日田産(sample b)を用いた。そして、米スギ(*Thujia plicate*)は、樹齢３００年(sample a)及び２５０年(sample b)・自然乾燥１年のアメリカ西海岸産を用いた。

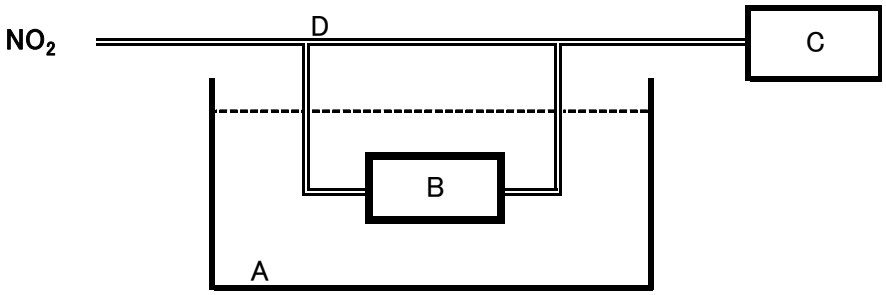
なお、本研究で使用した木材は、自然乾燥以外の特殊な処理（例えばＣＣＡ処理）などを行っていない。また、ペンタカルボニル鉄は Aldrich 製を用いた。

１０．２．２　木材中の微量元素の抽出方法

米スギを用いて、木材中の微量元素の抽出を行った。抽出効率を見るため、米スギ(sample a)を 0.2 g、0.4 g、0.7 g 及び 1.0 g 用い、これらをそれぞれ 200 mℓ 容コニカルビーカーに移した。ここに超純水 100 mℓ と高純度硝酸（硝酸含有率約 70 ％ ）を 2 mℓ 加え、ホットプレート上で加熱した。ホットプレートは 120 ℃ 前後に加熱し、約２時間かけて、時々微量の超純水で洗いこみながら抽出を行った。硝酸のみで抽出したのは、ICP－MSでの定量時に妨害にならないためである。こうして、木材中に含まれる水分以外は乾固するまで加熱を続けた。若干の超純水を加えてこの状態になるまで加熱という作業を２～３度くり返した。木材を焦がさない状態で極力水分をとばして、ホットプレートからコニカルビーカーを取り去り放冷した。放冷後、コニカルビーカーに超純水を加え、内容物を容量 50 mℓ のポリプロピレン製容器にろ過しながら移し、50 mℓ に定容した。ここでは、はじめに加えた硝酸の揮散量が不明確である。しかし、ICP-MSで微量元素を定量するには、なるべく試料と標準溶液の硝酸濃度を １％ 程度にそろえることが望ましい。そこで、定量値に及ぼす硝酸の影響を少なくするため、ここに若干の硝酸を加え、試料中硝酸濃度が １％ 程度となるように調製した。これを前報で報告している基礎的条件[3)]に従ってICP-MSで定量した。ただし、内標は全ての測定対象元素に対してインジウム（In）を用いた。

１０．２．３　二酸化窒素通気実験装置

二酸化窒素通気実験装置の概略を Fig. 10-1 に示す。活性炭を通した清浄空気により、所要の濃度に調製した二酸化窒素を、恒温槽で一定温度にしたガラス管に通気した。ガラス管はグラスウールで両端を密栓し、その中に木材等の試料を詰めた。試料を通過した二酸化窒素及び一酸化窒素は、紀本電子工業製の NOx メーター（Model-NA623）で測定した。



A: thermostatic water-bath
B: woods in glass tube
C: NOx meter (from Kimoto, Osaka, Japan)
D: 3 way valve

Fig. 10-1 Experimental apparatus.

１０．３　結果と考察

１０．３．１　本方法による微量元素抽出結果

本方法で、米スギから微量元素を抽出した結果、定量下限[3)]に比べ十分濃度が高いグループ（Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb）と、濃度の低いグループ（B、As、Se、Mo、Cd、Sb）にわかれた。定量値の高いグループは、米スギ量と元素量が直線関係にあり本方法で定量的に抽出できていることがわかった。定量値の低いグループは、米スギ量と元素量が直線ではなく検討の余地が残った。米スギと鉄含有量をFig. 10-2 に示す。

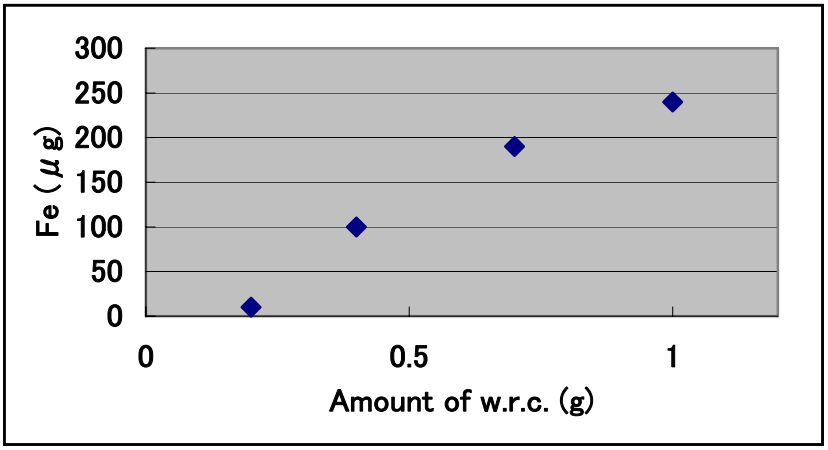


Fig. 10-2 Content of iron in the w.r.c..

１０．３．２　木材中の微量元素含有量

上で述べた方法で、スギ、ヒノキ及び米スギ各 １ｇ 中に含まれる微量元素量を調べた結果を Table 10-１に示す。米スギは、スギ、ヒノキに比べて、鉄の含有量が数十倍高いことがわかった。また、ヒノキは他の２種と比べて、マンガンの含有量が１０倍程度高いことがわかった。また、これらの結果は、同一種について産地によらずあてはまったので、樹種による本質的な差と考えられた。さらに各木材とも、アルミニウムやクロム、そして銅・亜鉛が豊富に含まれていることがわかった。

実際に住宅で柱や壁材として用いられる場合、外気と接触があるのは木材の表層部であり、微量元素の年輪分布を考えた場合、用材として心材を用いるか、辺材を用いるかで「表層部」の様相がかなり異なると考えられる。従って、今後はさらに、心材と辺材の微量元素含有量の差違についても検討する必要がある。

Table 10-1 Contents of 8 trace elements in woods

μg/1g-wood

	cedar		cypress		western redcedar	
	sample a	sample b	sample a	sample b	sample a	sample b
Al	2.6	1.5	2.1	5.3	4.6	2.7
Cr	0.18	0.18	0.18	0.20	0.45	0.43
Mn	4.6	1.9	24	28	3.0	3.2
Fe	6.5	3.7	4.1	3.8	280	330
Ni	0.11	0.012	0.050	0.030	0.24	0.16
Cu	1.1	0.90	0.90	0.85	1.3	0.80
Zn	1.3	0.60	2.7	2.5	1.4	0.95
Pb	0.11	0.050	0.26	0.090	0.21	0.17

１０．３．３　二酸化窒素を一酸化窒素に還元する上での微量元素の機能

以上述べてきたとおりこの還元反応では、スギ・ヒノキと米スギの挙動が異なっており、人間の体内でも必須元素等として、酵素反応等で重要な役割を果たしている主要な微量元素量について調べたところ、スギ・ヒノキと米スギでは明らかに米スギの方が含まれる鉄が多かった。そこで、この差違を生じる原因が木材中の鉄化合物によるのではないかと推定した。確かに人体内でも、鉄は各種の酸化還元反応に関与している。

しかし、植物と動物では細胞の構成も異なっており、例えば人体内に存在しているような鉄化合物の形で木材中に存在しているとは考えにくい。その木材中での化合物の形態については今後の検討課題である。

試みに米スギの還元力を再現する目的で、脱酸素還元反応に関与する鉄化合物を調べたところ[4)]、鉄カルボニル錯体があることがわかった。そこで、セルローズを担体として、工業的に多用されているペンタカルボニル鉄溶液を担持させたものに、二酸化窒素を通気（恒温槽 30 ℃ 、通気ガス湿度 34％ ）したところ、その一酸化窒素への還元パターンは米スギのそれ（例えば Fig. 10-3、米スギ 2g）とよく一致していた。一例をFig. 10-4 に示す。

また、塗布するペンタカルボニル鉄の量と 650 ppb 程度の二酸化窒素を通気した時に生成する一酸化窒素の極大値との間には、Fig. 10-5 に示すように直線関係が見られた。米スギには、この程度の高い還元能力を有し、木材にとってより安全な形の鉄化合物が含まれていると考えられる。

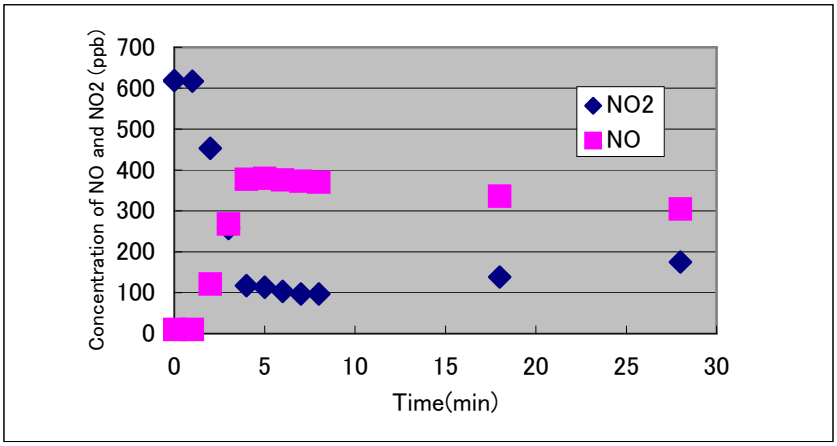


Fig. 10-3 An aspect of reduction with western redcedar.

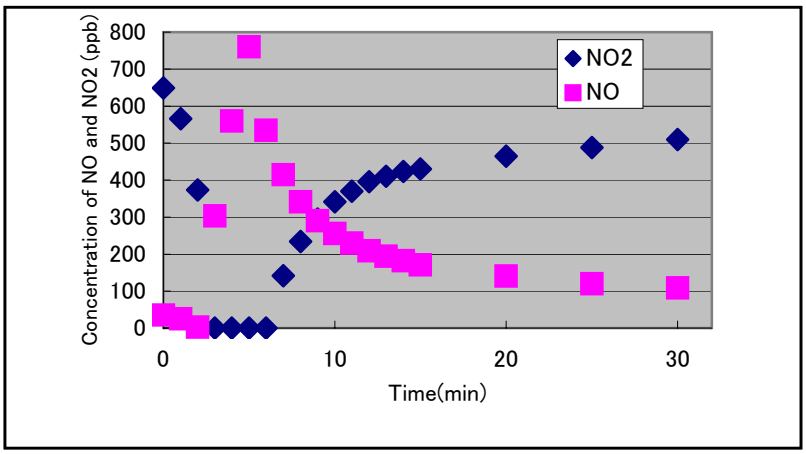


Fig. 10-4 An aspect of reduction with cellulose dispersed with $Fe(CO)_5$.

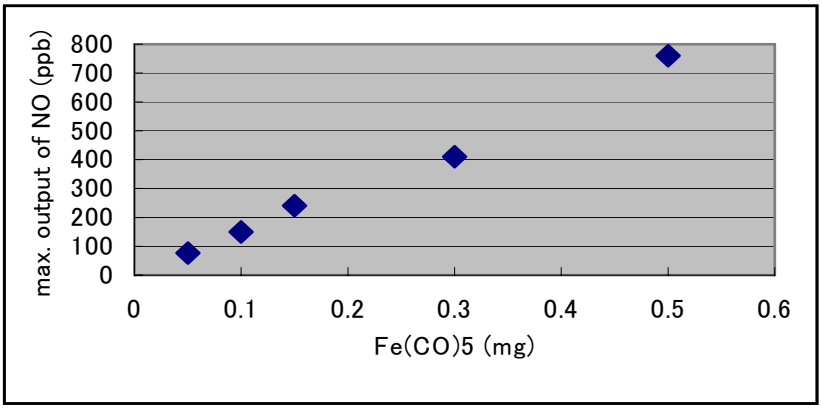


Fig. 10-5 Amount of added $Fe(CO)_5$ vs. maximum output of NO.

さらに、二酸化窒素を浄化する能力は、木材にとどまらず、みかんの皮のような植物系廃棄物にも見られる（例えば Fig.10-6)。今後のごみ問題は、こうした廃棄物の環境浄化能力を生かしつつ、循環型社会構築の一環として捉える必要がある。

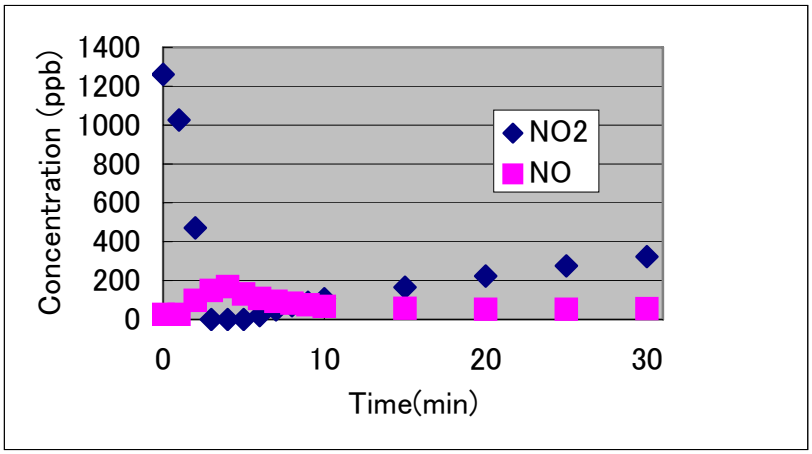


Fig. 10-6 An aspect of reduction(NO_2→NO) with 4gram of orange peel.

なお、本研究の内容の一部及び全部は、平成１７・１８・１９年度に行った大阪大学基礎工学部特別講演で紹介した。

結論

スギ、ヒノキ及び米スギが、二酸化窒素を一酸化窒素に還元する浄化機構の差は、これらの鉄含有量の差による可能性が考えられた。

文献

１）辻野喜夫、西村貴司、松原裕樹、竹中規訓：木材表面における二酸化窒素の浄化作用と還元性雰囲気の醸成, 大阪府環境情報センター所報, 23, 49-55 (2003)

２）辻野喜夫、西村貴司　他：特許公開 2005-152765 （現在審査請求中）

３）西村貴司:ICP-MS による水質中１５微量元素の同時定量,大阪府公害監視センター所報, 22, 43-53 (2002)

４）日本化学会編：有機合成Ⅶ　有機金属試薬による合成, 実験化学講座, 25, 305-331 (1991)

第１１章　総括

１１．１　研究成果の総括

まず本研究成果を総括する。

第１章では、本研究の背景と本論文の構成について述べた。特に大気では、人体や環境への有害性が危惧されながら、有機塩素系化合物をはじめとする微量有害化学物質の分析法の確立と環境濃度調査、環境中の挙動調査が遅れていたことを指摘した。本研究は、特に一斉分析を念頭に置いた有害化学物質の固相濃縮捕集と、質量分析計による定量を主たる手段として、有害化学物質のリスク評価に貢献しようとすることを述べた。

第２章では、環境大気中のクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類をTenax TAに捕集し、これらをTCT装置によりGC/MSに導入して分析する方法を検討した。この結果、従来法では液体酸素を用いた煩雑な操作が必要であった加熱脱着法を簡便化し、従来の報告では一斉分析が検討されていなかったクロロニトロベンゼン類とクロロベンゼン類を一斉分析する、質量分析を用いた感度的にも従来法より優れた方法を提案した。対象物質のTenax TA　130 mg当たりの破過容量は 20 ℃ で 3.6～3800 m^3 であった。添加回収率及び変動係数はそれぞれ 76.3～129 % 、4.0～11.6 % で、本方法における定量下限は 5.20～6.23 ng/m^3であった。本方法を用いた環境庁の全国調査により、ペンタクロロベンゼン及びヘキサクロロベンゼンが検出され、環境庁において継続調査されている。

第３章では、環境大気中のダイオキシン類につき、同族体構成や気象条件の検出濃度への影響について検討した。この結果、世界的にも従来の報告では見られなかった、気象条件を考慮した発生源からのダイオキシン類の暴露影響を初めて明らかにした。高分解能GC/MS を導入した１９９６年の調査では、TEQ 濃度の同族体構成においては、PCDDs、PCDFs とも五、六塩化物の構成比率が高かった。また、PCDDs、PCDFs とも、採取日の平均風速が 1.5～2.0 m/s の時に比較的高濃度が検出された。そして都市域においては、採取日の主風向と PCDDs 及び PCDFs の検出濃度の関係において、都市ごみ焼却場の影響が示唆される地点があった。PCDDs と PCDFs、PCDDs 及び PCDFs と浮遊粉じん濃度の関係において、それぞれ良好な相関が見られた。本論文発表後、環境大気中のダイオキシン類の挙動に関する研究が飛躍的に進み、焼却によるダイオキシン類の大気環境への排出量は激減した。なお、ダイオキシン類特別措置法では、PCB をダイオキシン類に含めているので、平成９年度に行った環境大気中の PCB 調査結果とその今後の展開についても述べた。

第４章では、倉庫や土壌のくん蒸剤として使用されるクロロピクリンの大気中濃度を測定するための分析法を開発した。この結果、従来の報告では見られない固相濃縮捕集の環境大気への適用を行い、従来の報告では適用されていない質量分析を用いた定性面でも優れた方法を提案した。試料空気は Carbosieve G を 60 mg 充填した捕集管に 100 ℓ 採取し、ベンゼン 1 mℓ で超音波抽出を行い、内標準 4-ブロモフルオロベンゼン 0.5 μg を加え、うち 1 μℓ を GC/MS に注入した。クロロピクリン 0.3～3 μg に対する回収率は 86.5～108 % で、変動係数は 5%程度だった。定量下限は大気 100 ℓ の採取として 5.7 ng/

ℓ であった。本方法を用いた環境庁の全国調査では、クロロピクリンは検出されなかった。

第５章では、大阪府条例の有害物質指定を受けたクロロニトロベンゼンの排ガス中での分析方法を検討した。この結果、独自の方法で排ガス中の水分による捕集率への影響を評価した、従来検討されなかったクロロニトロベンゼンの排ガス中での分析法を初めて提案した。*n*-ヘキサンで洗浄した SEP PAK PS2 カートリッジに排ガス 30 ℓを通気した後、*n*-ヘキサンで溶出して GC/MS 及び GC/FTID で分析した。試料ガス中に水分が 30 % 程度含まれていても捕集管の捕集効率に影響はない上に、捕集管内に捕集されたクロロニトロベンゼンの保存性もよかった。民間分析機関とのクロスチェック結果も良好で、本方法は条例の標準分析法となった。

第６章では、セップパックを用いたクロロベンゼン類の簡易クリーンアップ法について検討した。この結果、従来の報告では検討されていない、フライアッシュ中のクロロニトロベンゼンを初めて検出した。ジクロロベンゼンは *n*-ヘキサンで回収され、クロロアニリン・クロロフェノール・クロロニトロベンゼンは *n*-ヘキサン/アセトン(90/10)で回収された。フライアッシュ抽出液を本方法でクリーンアップしたところ、*n*-ヘキサン分画から *p*-DB、そして *n*-ヘキサン/アセトン分画から *p*-CP 及び *p*-CNB が検出された。

第７章では、有害大気汚染物質としての可能性が指摘されているフェニレンジアミン（PD）を吸収液捕集-HPLC法で分析する方法について検討した。この結果、従来の報告では検討されていない希塩酸を吸収液とし、従来検討されたことがなかった排ガス中のフェニレンジアミンの分析方法を初めて提案した。排ガスを 0.02 % 塩酸に捕集し、定容後 10 μℓ をHPLCに注入し、ピーク面積により定量した。標準溶液の繰り返し分析精度は 0.24～0.95 % と良好で、検量線も 0.1～100 mg/ℓ で直線性があった。室内空気 240 ℓ を通気しても回収率は 95.9～104 % と安定しており、定量下限は大気 60 ℓの採取として 65～77 μg/m^3 であった。試料の保存性も良好で、アゾ染料製造工場の排ガスに適用したところ、*m*-PDが検出された。

第８章では、公定法を基に大気中のアルデヒド類のルーチン分析の際の詳細な分析条件について検討した。この結果、従来のアルデヒド類の分析に関する報告ではあまり検討されていない、苦情による悪臭物質分析を念頭に置いた種々の分析条件を報告した。SEP PAK DNPH Silica カートリッジに大気試料 30～40 ℓ を通気した後、捕集管に強カチオン交換樹脂を接続し、各アルデヒド誘導体をアセトニトリル 2 mℓ で溶出し、酢酸エチルに転溶して GC/FTID で分析した。定量下限は大気 30 ℓ の採取として 1.7～5.4 ppb で、大気及び印刷工場の試料ガスに適用したところ各アルデヒドが検出された。

第９章では、上流で鉄鋼等工場排水が流入し、赤水苦情が絶えない大阪府見出川において、微量元素の挙動について調査した。この結果、従来の報告よりも測定対象物質が多く、従来の報告ではあまり検討されていない ICP-MS を用いた全量濃度の挙動類型化を提案した。各元素の全量濃度については、上流から下流に行くに従い、濃度が増加傾向を示す、減少傾向を示す、一定という３つのグループがあることがわかった。これらのうち、全量

濃度が増加傾向を示すグループと一定のグループは、溶存態においてもほぼ同様な結果である一方、全量濃度が減少傾向を示した Fe 等は、溶存態においてはそのような傾向を示さなかった。こうした結果から、周辺工場を調査したところ、赤水苦情の原因となる Fe、Mn 等を多量に排出する工場を突き止め、苦情を解決した。

第１０章では、従来の報告では見られない、木材中の微量元素と二酸化窒素浄化機能について検討した。スギ、ヒノキ、米スギ等の木材は、リグニンによる吸収反応、セルローズ触媒による二酸化窒素と水の不均一反応及び一酸化窒素への還元という少なくとも３つの反応により、二酸化窒素を浄化することが知られているが、その浄化機構のうち、二酸化窒素を一酸化窒素に還元する反応については、これらの間で異なった挙動が見られる。スギ・ヒノキでは、木材中のポリフェノール等の還元性物質により、時間とともにゆるやかに一酸化窒素に還元されたが、米スギでは、一酸化窒素濃度は瞬間的に極大となった。これらに含まれる微量元素量を調べたところ、米スギは非常に多くの鉄を含んでいることがわかった。米スギの還元力を再現する目的で、セルローズを担体とし、工業的に多用されているペンタカルボニル鉄を塗布したところ、その一酸化窒素への還元パターンは米スギのそれとよく一致していた。米スギ中の鉄化合物の形態が今後の検討課題である。

第１１章では、本研究を総括する。本研究から得られる結論として、

①人体への健康影響や環境への長期残留が懸念される大気中のクロロベンゼン類を固相捕集し、GC/MS への導入に TCT 装置を用いる汎用性の高い分析法を確立した。

②環境大気中のダイオキシン類につき、同族体構成や定量値に与える気象条件の影響等を詳細に明らかにした。

③特に分析法の確立が遅れている排ガス中の有害化学物質のうち、クロロニトロベンゼン（塩素化ベンゼンの一例）やフェニレンジアミン（芳香族アミンの一例）につき、排ガスの多量の水分の影響を考慮した汎用性のある分析法を確立した。実験室で開発した分析法を実試料に適用し、多くの分析機関でクロスチェックを行ってその妥当性を評価する方法は、あらゆる物質の分析法開発で使用されるべき方法論を示している。

④今後の環境試料の分析で、微量元素の一斉分析に効力を発揮すると思われる ICP-MS につき、汚染河川中の微量元素の挙動を例として、これらの一斉分析や環境中挙動の類型化の方法論を示した。また、既に公開特許となっている、木材による二酸化窒素の浄化機能の解明にも適用した。

本研究は、従来の報告では成し得なかった、ヘキサクロロベンゼンやダイオキシン類等の有機塩素系化合物の大気汚染に関し初めて包括的な理解を与え、農薬クロロピクリンや排ガス中フェニレンジアミン、さらに悪臭物質アルデヒド類や汚染河川中微量元素による大気・水質汚染を明らかにすることで、地域における化学物質の環境汚染への総合的な理解を深めている。この総合的理解こそが、化学物質のリスク評価や国家・地方を含めた環境行政のあり方に正しい指針を与えるものであり、本研究全体としての独創性を示している。

１１．２　今後の課題

今後の課題として次の問題が挙げられる。

①ヘキサクロロベンゼンやダイオキシン類はストックホルム条約により、世界的レベルでの環境への排出量削減と環境モニタリングの推進が望まれている。また、イルカをはじめとする海棲哺乳類は、ダイオキシン類や PCB を分解する体内の酵素機能が弱く、主に脂肪組織への蓄積と健康影響が懸念されている。また、本研究では塩素化ダイオキシン類を扱ったが、その塩素の一部や全部が臭素に置き換わった臭素化ダイオキシン類のモニタリングと環境濃度・毒性評価も課題となっている。

②環境省による PRTR 制度の導入により、本研究着手時には全く無かった、各企業による有害化学物質の環境への負荷量の推定が可能となった。しかし、これはあくまで目安であり、特に局所的汚染には対応できない面がある。PRTR 制度の一方で、やはり従来から進められている排ガス分析を体系的に進めることも必要である。

③河川や大気 SPM 中の微量元素を一斉分析する手段として、ICP-MS 法は今後ますます重要な手段となる。定量上の妨害物質の影響を懸念して、JIS レベルでは公定法と認められていない元素もあり、従来の原子吸光法等との精度比較を行いつつ、一斉分析に威力を発揮する ICP-MS 法の普及が望まれている。

④間伐材も含めスギ・ヒノキ等の林産資源を、環境浄化やバイオエタノール等のエネルギー問題に応用して、循環型社会構築のモデルを示す必要がある。

⑤これからの環境科学者は、得られた科学的成果を一般市民等の非専門家にもわかりやすく伝え、かけがえのない地球環境を守るために人類のとるべき道を示せなければならない。こうした意味で、環境教育は重要な手段であり、多くの環境科学者が環境教育に関心を持ち、実践することが期待されている。

公表論文等リスト

１）西村貴司、多田桂子、今村　清：GC/MS による環境大気中のクロロニトロベンゼン類及びクロロベンゼン類の分析, 環境化学, 6, 339-346 (1996)

２）西村貴司、多々野秀二、鎌田暁義、服部幸和、牧　定雄：環境大気中のダイオキシン類の挙動, 環境化学, 8, 759-767 (1998)

３）西村貴司、多田桂子、今村　清：GC/MS による環境大気中のｸﾛﾛﾋﾟｸﾘﾝの分析, 大阪府公害監視センター所報, 17, 39-42 (1996)

４）西村貴司、河野伴弥、多田桂子、山下幸康、服部幸和、牧　定雄：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅱ）　―*o*-ｸﾛﾛﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ、*m*-ｸﾛﾛﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ、*p*-ｸﾛﾛﾆﾄﾛﾍﾞﾝｾﾞﾝ―, 環境化学, 5, 637-646 (1995)

５）西村貴司：クロロベンゼン類の簡易クリーンアップ法の検討,　大阪府公害監視センター所報, 19, 59-64 (1999)

６）西村貴司、服部幸和、牧　定雄：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅴ）―HPLC によるフェニレンジアミンの定量―, 環境化学, 7, 483-487 (1997)

７）西村貴司、服部幸和、牧　定雄：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅳ）―GC/MS によるフェニレンジアミンの定量―, 環境化学, 7, 257-266 (1997)

８）西村貴司：HPLC による排ガス中のフェニレンジアミンの定量, 大阪府公害監視センター所報, 18, 75-78 (1997)

９）西村貴司、服部幸和、牧　定雄：悪臭物質としてのアルデヒド類の分析, 大阪府公害監視センター所報, 17, 43-48 (1996)

10）西村貴司：汚染河川中の微量元素の挙動, 大阪府公害監視センター所報, 22, 57-61 (2002)

11）西村貴司：ICP-MS による水質中１５微量元素の同時定量, 大阪府公害監視センター所報, 22, 43-53 (2002)

謝　辞

本論文をまとめるにあたり、大阪大学基礎工学部教授　大垣一成博士にご指導をいただきました。また、大阪大学基礎工学部教授　久保井亮一博士には、本論文をまとめる機会を与えていただきました。両教授に深謝の意を表します。また、両教授には、基礎工学部化学工学科の化学工学 PBL で、多くの後輩たちに、著者の研究成果に基づいた特別講演を行う機会を３度も与えていただきました。このおかげで、科学者としてのあり方、研究哲学について、深く思いを馳せるようになりました。

本論文の作成にあたりご指導いただきました、大阪大学基礎工学部教授　井上義朗博士にも感謝いたします。

また、一部を共同で研究した大阪府公害監視センターの同僚の方々にも感謝します。

著者が、本研究を遂行できたのは、母　弘子の長年にわたる励ましのおかげです。彼女こそ真に科学を愛する人であることをここに記すことをお許しください。