

377.5
K-11
1-67

環境大気中の微量化学物質の分析法
の開発とその応用に関する研究



1995年6月

山下 俊郎

九州工業大学附属図書館

101153047

目次

	頁
第1章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 化学物質の大気中の存在状態	2
1-3 環境大気中の微量物質の分析法	3
1-4 気固採取法	4
1-4-1 破過容量	4
1-4-2 最近の加熱脱着法の進歩	8
参考文献	12
第2章 加熱脱着システムの製作	13
2-1 序論	13
2-2 加熱脱着システムの製作	14
2-3 加熱脱着システムの操作	18
2-3-1 器具及び装置	18
2-3-2 操作手順	19
2-4 脱着実験	21
2-4-1 結果と考察	21
2-5 結論	25
参考文献	26
第3章 環境大気中のニトロベンゼン類の分析	27
3-1. 序論	27
3-2 実験	28
3-2-1 試薬と器具	28

3-2-2	試料の捕集	28
3-2-3	加熱脱着条件及びGC/MS分析条件	28
3-2-4	検出限界と検量線	29
3-3	結果と考察	
3-3-1	破過容量測定結果	29
3-3-2	添加回収実験	32
3-3-3	試料の保存安定性	32
3-3-4	環境大気中のニトロベンゼン類の同定	33
3-3-5	環境試料の分析結果	35
3-4	結論	40
	参考文献	41
第4章	クロルデン類の分析	42
4-1	序論	42
4-2	実験	44
4-2-1	試薬	44
4-2-2	試料の捕集	44
4-2-3	加熱脱着条件及びGC/MS分析条件	44
4-3	結果と考察	45
4-3-1	添加回収実験	45
4-3-2	ピーク面積の比較	46
4-3-4	加熱脱着時間の測定	49
4-3-4	破過容量測定結果	51
4-4	実環境試料への応用	52
4-5	結論	55

参考文献	56
第5章 大気中の有機塩素系農薬の日変動	57
5-1 序論	57
5-2 実験	58
5-3 結果と考察	58
5-3-1 添加回収実験	59
5-3-2 対象化合物の同定	59
5-3-3 環境大気中の有機塩素系農薬の濃度の評価	59
5-3-4 日変動	66
5-3-5 風向及び風速の影響	66
5-3-6 平均気温の影響	78
5-3-6 降水の影響	78
5-4 結論	88
第6章 結論	90
謝辞	95
論文目録	96

第1章 序論

1-1 緒言

現在まで人類が製造してきた化学物質は数百万種にのぼっており、数多くの化学物質が環境中で検出されている。これらの化学物質は人類の生活の向上に寄与してきたことは言うまでもないが、その反面、生態系や人への健康影響の問題を起こしてきた。わが国においても水俣病をはじめ油症等の世界にも例をみない化学物質による深刻な公害病を招いてきたことはまだ記憶に新しい。ポリクロロビフェニール等の有機塩素系農薬が南極の生物や氷から検出されて以来、これらの難分解性の化学物質によるいわば地球規模での広範な汚染が大気経由で進行していることが示唆され、これら化学物質の大気中での挙動に大きな注目が集まってきた。環境汚染のみならず人間の健康被害を未然に防ぐためには常にこれらの大気中の挙動を調査し、その濃度を把握する必要がある。化学物質は工場や車両などの人間の経済活動にともなって大気中に放出されるものが多いが、それら以外にも植物、土壌、海洋などから自然発生する物質、燃焼、光化学的な反応によって生成するいわゆる非意図的な生成物質もある。化学物質が大気中に放出された後、どのような運命をたどっていくのかは現在では次のように考えられている。反応性の高い物質はヒドロキシラジカルやオゾンのような活性種と反応し速やかに消滅するが、化学的に安定な物質は粉塵に吸着するかあるいは気体の状態で大気中に滞留、拡散する。これらは降雨によって一部、雨水中に取り込まれ、雨水と共に地表面に降下する。蒸気圧の低い物質は土壌に吸着するが、揮発性にとんだ物質は気温の上昇と共に再度、揮散し、移流、拡散する。しかし、これらの物質の大気中の挙動についてはまだ詳細には解明されていない。これらの機構を解析するためには対象物質の物理化学的性状と大気中の濃度を正確に把握し、さらにそれらの関係を整理することが必要であるが、そのためにはまず、簡便かつ高い精度を示す分析方法の確立が課題となる。化学物質の簡易な分析方法として気固採取、加熱脱着法は以前より広範に使用されてきた。しかし、この方法は揮発性のある低沸点の物質のみの分析に利用され、分析対象は限られたものでしかなか

た。一方、揮発性のない物質にはPCB等、強い毒性を示すものが多いのにも関わらず、その分析方法は複雑であり非常に労力を要するものであった。そこで本研究では気固採取、加熱脱着法をこれらの揮発性の低い物質の分析に応用するためにガスクロマトグラフ質量分析装置と結合させることにより簡便かつ高感度でしかも選択性に富んだ分析システムを開発した。本論文は本システムの開発とそれを実際試料の分析に応用した結果についてまとめたものである。本章では本研究の分析対象である大気中の化学物質についてその周辺知識を整理するために、それらの存在状態について解説すると共に本論文の主目的である気固採取法、加熱脱着法を含めた大気中の化学物質の分析方法について述べることにする。

1-2 化学物質の大気中の存在状態

一般的には環境大気中の化学物質の存在状態はその物質の持つ物理化学的性質、特に蒸気圧に依存しているといわれており、次の3種類に分類できる。まず、最初にあげられるのは常温では気体状態で存在するフロンガスやメタンのような蒸気圧が高い物質群であり、カーボン数で言えばC1からC5までの炭化水素類が属する。2番目はカーボン数が20ぐらいまでの炭化水素類であり例えばC6のヘキサンのように低沸点の物質は、ほとんど気体状態で存在するがカーボン数が増えるにつれ、すなわち蒸気圧が小さくなるのに従い、ミストや粉塵に吸着した状態で大気中に存在する成分が増えてくる。最後の物質群は蒸気圧が低く大気中では、ほとんど粒子状であるか、またはそれに吸着した状態で存在する物質であり、代表的な物質としてベンツピレン等の5員環以上の多環芳香族があげられよう。これらの状態のうち、特に注目されているのは粉塵に吸着しているか気体状態であるかの、いわば境界層に属する物質群であり、これらの物質の気体あるいは粉塵状態の分配率 Φ は物質の蒸気圧と物質が吸着している粉塵のサイズすなわち表面積に依存すると考えられており、JungeはLangmuirの吸着等温式を基にして、この関係を次式で表した¹⁾。

$$\Phi = C_p / (C_p + C_g) = C_\theta / (P_0 + C_\theta)$$

上式において C_p 、 C_g は粉塵に吸着した物質の濃度とガス状態の濃度、 θ は粉塵の表面積であり、 P_o は物質の蒸気圧、 C は常数である。しかし、この式は単なる物理的な吸着現象を基にしており物理化学的性状からみたガス状と粒子状の分配率の傾向しか示してはいない。また、これらの状態は気温、湿度などの気象条件、いわば、外的な要因で変化すると考えられているが、まだそれらとの関係は明確にされてはいない。

1-3 環境大気中の微量物質の分析方法

大気中の化学物質の分析方法は種々あるが分析対象物の濃度が主としてppbレベルであり、使用する分析機器の検出限度と選択性からみて適切な試料の濃縮方法及び分析方法が必要となる。さらに、これらの物質の採取及び分析方法は目的物質の大気中の存在状態を考慮して決定する必要がある。例えば、分析対象が常温では気体状態で存在する炭化水素やフロンガスなどの場合、液体酸素などの冷媒で冷やした濃縮管に気体を通して冷却濃縮する方法やプラスチックの袋やガラス製、ステンレス製の容器に試料ガスをポンプで採取するグラブサンプリング等が広く用いられてきた。しかし、冷却濃縮の場合、試料ガスに含まれる水分が濃縮管内で凝縮して目詰まりを起こすなどのトラブルが多く、またグラブサンプリングの場合、容器内の汚染が起こりやすい等の問題点がある。また、粉塵に吸着した試料を捕集する場合、最も良く用いられてきたのはハイボリュームエアーサンプラーである。この採取法では空気をフィルターを通して吸引し粉塵をフィルター上に捕集するものでありフィルターとしてガラス繊維や石英繊維、テフロン製などの化学的に不活性な材質のものが使われる。前述した様に粒子状あるいは気体で存在している、いわば中間領域に属する化学物質を同時捕集するため考案されている方法は次の方法である。試料採取はハイボリュームエアーサンプラーを使用する。その際、サンプラーは上部にフィルター、下部に吸着剤を組み合わせた二段式の捕集方法が使われることが多い。これにより粉塵はフィルターにガスは吸着剤に捕集される。しかし、試料の採取中に、フィルターに捕捉された粉塵表面に吸着した成分が再度ガス化される（Blow Off Effect）現象が確認されており捕集効率の問題を生じることにな

る。採取時間が長い蒸気圧の高い成分は試料採取中、吸着剤からリークし定量的に捕集するのが難しい。さらに、これらは装置が比較的大きく重量もあるため携帯性に欠け採取場所が限定されるといった問題を避けて通れない。最後に中間状態の蒸気圧を有する化学物質の捕集及び分析方法として以前より広く用いられていた方法に気固採取法があるが本法について次の1-4で解説する。

1-4 気固採取法

気固採取法は主として気体状の物質捕集と分析を目的として発展してきた。本法は極めて簡便であり、吸着剤を充填した管（捕集管）に大気試料を吸引し物質を吸着剤に吸着捕集するものである。捕集管に吸着された成分については分析対象が蒸気圧の低い物質については溶媒抽出を行い、カラムクロマトによる分離後、ガスクロマトグラム（GC）で分析する（溶媒抽出法）。また低沸点の物質については加熱して吸着成分を脱離しGCに導入、分析するものである（加熱脱着法）。代表的な有機高分子系の吸着剤をTable1-1に示した²⁾が吸着剤として使われるのはこれら高分子系以外にもポラスポリマー、シリカゲル、アルミナ活性炭、グラファイトカーボンなどが古くから使用されてきており、吸着性に優れしかも不可逆的な吸着現象を生じない、吸着した成分が変質しないなどの条件を満たすことが必要不可欠となる。そのため、本法を分析に用いる際には分析の精度を確認するために回収率チェックは重要な手順となるが、それと関連して分析対象の物質の吸着剤に対する捕集効率が大事な要素となる。

1-4-1 破過容量

捕集効率は気固採取法では破過容量（Breakthrough volume）という用語で定義されており、吸着剤に捕集された成分が捕集の過程で捕集管から溶出してくるまでの通過空気量のことであり、これは、常温で固定相を吸着剤として考えた場合のGCの保持容量と同等に考えられる。また捕集管入り口の対象化合物濃度 C_i に対する出口濃度 C_o の比 C_i/C_o を破過点と

Table 1-1 Physical property of porous polymer beads

Porous Polymer	Type ^a	Density (g/cm ³)	Surface Area (m ² /g) ^b	Average Pore Diameter (μ m)	Temperat ure limit (°C)
Chromosorb 101	STY-DVB	0.30	50	0.3-0.4	275
Chromosorb 102	STY-DVB	0.29	300-500	0.0085	250
Chromosorb 103	Polystyrene	0.32	15-25	0.3-0.4	275
Chromosorb 104	ACN-DVB	0.32	100-200	0.06-0.08	250
Chromosorb 105	Acrylic Ester	0.34	600-700	0.04-0.06	250
Chromosorb 106	Polystyrene	0.28	700-800	0.5	250
Chromosorb 107	Acrylic Ester	0.30	400-500	0.8	250
Chromosorb 108	Acrylic Ester		100-200	0.25	250
Porapak N	Vinylpyrrolidone	0.39	225-350		200
Porapak P	STY-DVB	0.28	100-200		250
Porapak Q	EVB-DVB	0.35	500-700	0.0075	250
Porapak R	Vinylpyrrolidone	0.33	450-600	0.0076	250
Porapak S	Vinylpyrrolidone	0.35	300-450	0.0076	250
Porapak T	EGDMA	0.44	250-300	0.009	200
Porapak PS	Silanized P				
Porapak QS	Silanized Q				250
Tenax-GC		0.37	18.6		375

^a STY=styrene; DVB=divinylbenzene; ACN=acrylonitril; EVB=ethylvinylbenzene; EGDMA=ethylene glycol dimethylacrylate

^b Values for surface area vary widely in the literature.

して定義する。破過容量は次式で与えられる³⁻⁶⁾。

$$V=V_g (1 - 2/\sqrt{N})$$

V_g は補正保持容量、 N は理論段数である。 V を求めるには捕集温度での V_g と N が必要である。これらは、適当な濃度に調製した試料ガスをパルス導入したクロマトグラムから得ることが出来るが、捕集温度は通常常温であり、ほとんどの対象化合物の保持時間が長すぎることになり、正常なクロマトグラフが得られないため通常の捕集温度より高い温度で測定した値から、 $\log V_g$ 対 $1/T$ の値をプロットした直線外装から常温付近の V_g を求める方法が使われる。

$$\log V_g = (-\Delta H/2.3RT) + C_0$$

これを用いて、吸着剤として広く使用されているTenaxの種々の化学物質に対する破過容量が求められている。しかし、この方法は簡便法であり、論文によっては測定値に大きな差異がみられ、例えばベンゼンのTenaxに対する破過容量⁷⁻¹¹⁾は83、62、67、77、40l/gと様々な測定値が得られており揮発性の物質を試料採取する際には捕集能に特に注意を要する。しかし、破過容量は物質の沸点に比例して大きくなるため、本研究で分析対象にした高沸点物質や常温では固体の物質は破過容量に関してはそれほど注意する必要がない利点がある。また、破過容量に影響を与える因子として次の要素が挙げられる。試料成分捕集の際の温度、共存成分の影響、吸着剤の粒子サイズ、捕集速度、湿度、吸着剤の物性、吸着剤の使用回数などである。また大気中のオキシダントや窒素化合物などの反応性の高い共存物質の影響も無視できない要素となる。その検討結果について紹介すると、まず、試料捕集時の温度影響に関しては温度が常温より10℃上昇するだけで破過容量は約半分になる⁷⁾。共存物質の影響についてはXAD樹脂に関して調査されており水蒸気が存在する場合、極性のないXAD-2,4

では捕集能がそれぞれ24%、12.5%減少するが極性のないXAD-7では逆に24%の増加がみられた。また、メチルエチルケトンを共存ガスとして存在させた場合、すべての種類で捕集能の減少がみられた¹²⁾。また、水蒸気はTenaxの捕集能には影響を与えなかった¹³⁾。吸着剤の粒子サイズに関しては、粒子径が小さくなると捕集時に捕集管内の減圧度が大きくなるため捕集成分の溶出が早くなるとの指摘がある。捕集速度の影響に関しては、流速が早くなるほど破過点が小さくなる傾向がみられた。また、加熱脱着法では一般に吸着剤を充填した捕集管は物質の捕集に用いる前に、窒素あるいはヘリウムガスを通気させながら最高使用温度よりも低い温度でエージングを行い保存時に吸着した成分を追い出した後、使用することになるが当然、捕集管は繰り返し使用するため使用頻度が高くなると吸着剤が熱的に劣化する可能性が考えられる。Castelloらは11種のポリマー系の吸着剤に対し22日間エージングを行い樹脂の捕集能に対する影響について調査した結果、ほとんどのポリマーの捕集能の減少が確認された¹⁴⁾。ポリマー系の吸着剤はグラファイトカーボンやシリカゲルなどの無機系の吸着剤とは異なり、その合成過程で使われる未反応のモノマーや反応副生成物を含んでいる。スチレン、ジビニルベンゼンの共重合体であるXAD樹脂、Chromosorbシリーズなどは特に多くの夾雑物が存在する。市販の樹脂の溶媒抽出を行い抽出液のGC-MS分析を行った結果、アルキルベンゼンやナフタレンなど30種類の共雑成分が確認された¹⁵⁻¹⁶⁾。これらの吸着剤を使用する場合は、夾雑物は分析時に妨害となるために溶媒による精製をより厳密に行う必要がある。またTenaxについては試料の捕集中に大気中のオキシダントや窒素酸化物と反応しベンズアルデヒド、アセトフェノン、フェノールを生成することが確認され¹⁷⁻¹⁸⁾これらの物質の分析には注意がいる。ポーラスポリマーの気体状の物質に対する吸着機構すなわち分子構造の面から考察している例はみられない。物質の吸着は単に物理化学的吸着としてとらえられており、極性のある吸着剤は極性物質をより吸着しやすい傾向にある。また、破過容量は単純な沸点に対する相関すなわち沸点が高いほど大きな値を持つとはいえない。以上述べてきたように気固採取法は操作手順そのものは非常に簡便であるが微量分析に応用する場合は以上述べた誤差要因に留意しなければならない。しかし、特筆できる点としては本法では

大気試料の採取が非常に簡単に行えることにある。捕集管は10cm程度の長さしかなく、充電式の小型ポンプを用意すれば、どこにでも持ち運びが可能となる点である。

1-4-2 加熱脱着法の最近の進歩

加熱脱着法は前述したように主として環境大気中の低沸点の物質を対象に分析機器、特にGC技術の発展に伴い変化してきた。1980年前半までの気固採取、加熱脱着法に使用される分離カラムはパックドカラムが主流であった。そのため、加熱脱着されGCに導入された物質は沸点が高くなればなるほど分離が悪く定量性にかけるため、分析対象となる物質の範囲は沸点の低い限られたものとならざるを得なかった。その後、従来のパックドカラムと比較して数十倍の理論段数を示すキャピラリカラム及びそのGCシステムが開発され、加熱脱着システムとキャピラリカラムの結合を目的として、様々な装置が考案されてきた¹⁸⁻²³⁾。これらのシステムは従来の加熱脱着法がGCのキャリアーガスラインを利用するのに比べ、ラインとは独立したシステムの製作が主流であった。キャピラリ-GC分析では注入口でキャリアーガスがスプリットされるため、従来の加熱脱着システムはそのまま導入出来なかったからである。これらの分析システムの基本的な考え方を整理すると次のようになる。

- ①吸着した物質を速やかに加熱脱着する。
- ②加熱脱着された物質は、試料バンドの広がりを防ぐために、液体酸素などの冷媒で冷却したプレカラムなどにコールドトラップする。
- ③コールドトラップされた物質は再度、プレカラムを加熱することにより脱離されキャピラリカラムに導入、分析される。

分離対象の化合物が低沸点である場合は特に上述のコールドトラップの過程が再現性のあるクロマトグラフを得るために重要な要素となってくる。Grob¹⁷⁾らはキャピラリカラムの注入口側先端をPTFEチューブにより種々のキャピラリトラップと接続し、それを液体酸素で冷却しフロン化合物を含む低沸点のハロゲン化炭化水素の混合溶液を活性炭捕集管に注入し、それをキャピラリトラップに加熱脱着してその捕集効率を検討した。トラップとして検

討したのは次の3種である。内壁をシリル化したガラスキャピラリチューブ（長さ25cm）、SE-54（長さ38cm、膜厚0.15 μ m）とガラスキャピラリ管にChromosorb-Wを充填したものである（長さ15cm）。実験の結果、ガラスキャピラリチューブではほとんど脱着成分をトラップできずSE-54では低沸点成分を保持できなかった。これは液体酸素で冷却しているためSE-54が液相としての性能を示さなかったためと考えられる。担体を充填したチューブのみが脱着成分をトラップすることが可能であった。このプレカラムを備えた脱着システムはいくつか考案されている¹⁹⁻²³。

その例としてPankowのシステムをFig1-1に示す。このシステムではGCの注入口部分を改造しキャピラリカラムへの導入システムを作製している。注入口のガラスチューブに吸着剤（Tenax-GC）を充填した捕集管を挿入したのちUCLバルブとSLバルブを開放し捕集管の周りの空気をパージしSLバルブを締めて加熱脱着を開始する。この際オープン内部は130 $^{\circ}$ Cに保持しておき脱着が終了した時点で分析カラムの昇温を開始する。本システムの優れている点は注入口内部の圧力を高くすることで脱着を容易にしている点であり250 $^{\circ}$ Cと比較的低い温度でトリコサンや1-メチルナフタレンなどの従来、加熱脱着が難しかった成分を定量的に分析できることにある。

最近、上述した脱着条件を満足するシステムの開発が進みTCT（Thermal Desorption Cold Trap: Chrompack社）装置なども市販されてきた。しかし、これらの製品は高額なうえGCあるいはGC-MSに取り付ける際に装置の改造が必要となり、分析操作も煩雑である。また分析の目的がベンゼン、トルエン等の比較的低沸点の物質の定量であり蒸気圧の低い物質の分析に対してはほとんど考慮されてはいない。しかし、生物に対する毒性が問題となっているのは水オクタノール分配係数が大きく生物濃縮され易い有機塩素系農薬などやPCBであり、これらは全て蒸気圧が低い成分である。化学物質に対する環境化学的な興味を毒性の面からとらえると、これら蒸気圧の低い成分の簡便で、高感度の分析法の開発が必要不可欠である。そこで、本研究では環境大気中の微量化学物質の分析を目的として気固採取、加熱脱着法に着目しその分析の応用範囲を蒸気圧の低い成分まで広げるため種々の検討を行

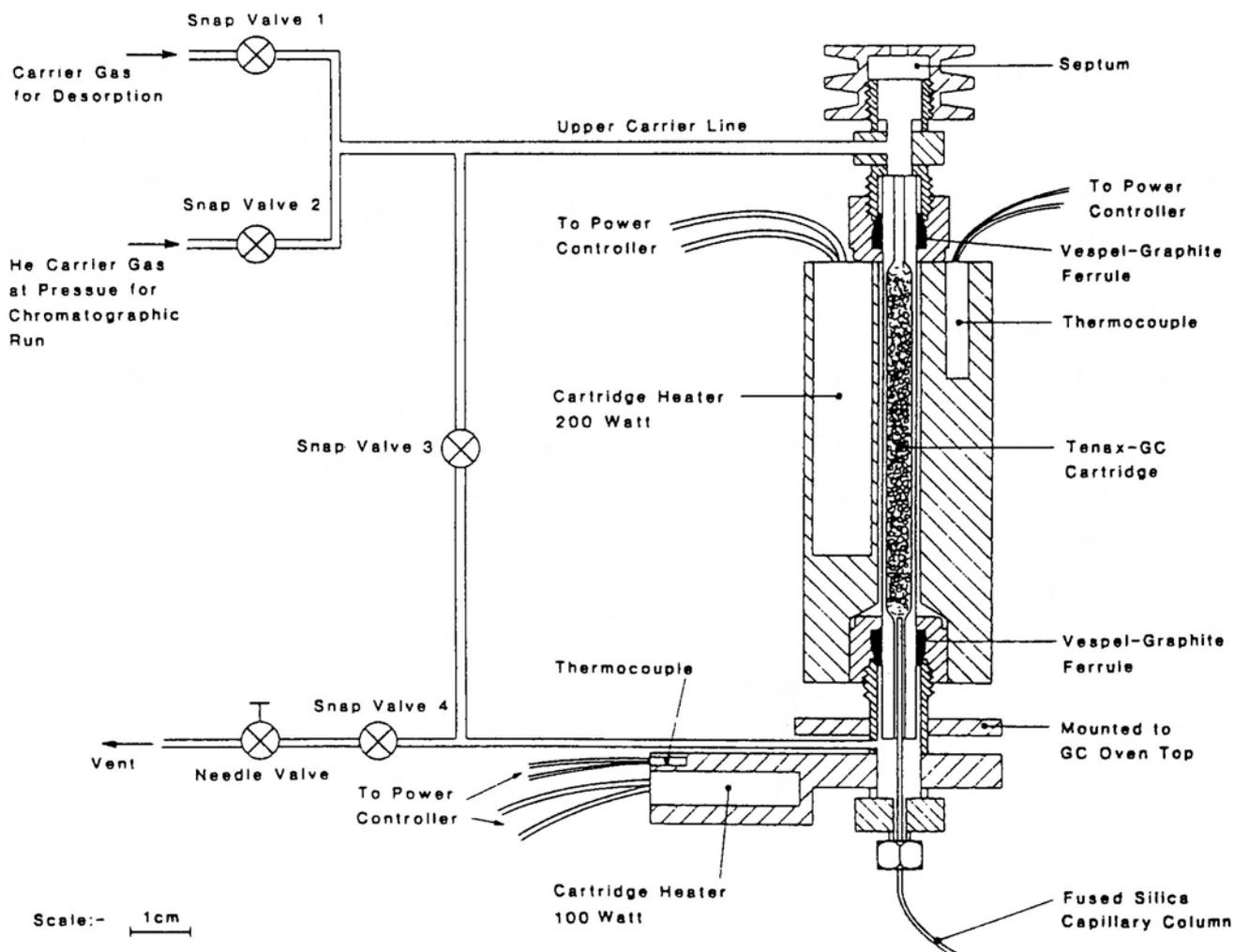


Fig. 1-1 Desorption apparatus.

った。その方法として、キャピラリカラムを分析カラムとして使った簡便な加熱脱着システムを作成し、高感度でかつ選択性に富んだGC-MS-SIMと組み合わせた分析方法を開発した。その結果、本方法が、低沸点成分のみならず、従来、蒸気圧が低いために、殆ど加熱脱着法の分析対象として考えられていなかったSVOCs (Semi Volatile Organic Compounds: 蒸気圧が 10^{-1} から 10^{-6} Paの範囲にある物質) の分析に有効である事がわかった。微量分析におけるGC分析で利用される検出器の中で最も汎用性が高いのはFID (Flame Ionization Detector) とMSD (質量分析器) である。本研究では主にこの二つの検出器を使用して環境大気中の微量物質の分析を試みた。

本論文は次の章で構成されている。

まず2章で本研究で作製した加熱導入装置の説明を行う。3、4、5章では高感度で選択性に富んだGC-MS-SIM (選択的イオン検出法) を検出器として使用した環境大気中のニトロベンゼン類及び有機塩素系農薬等の微量物質を測定した応用例について述べる。更に5章では大気中の微量化学物質が気象要素との関連でどのように濃度の変動を起こしているのかについて考察することにする。

参考文献

- 1) S.J.Eisenreich,B.B.Looney,J.D.Thronton,Environm.,Sci.,Technol.15,31(1981).
- 2) C.F.Poole,S.A.Schuette,ed "Contemporary practice of chromatography" Elsevier, p69(1984)
- 3) 田中敏之、公害、13、18(1979).
- 4) 田中敏之、公害、14、32(1980).
- 5) T.Tanaka,J.Chromatogr.,153,7(1978).
- 6) L.D.Butler,M.F.Burker,J.Chromatogr.Sci.,14,117(1976).
- 7) K.J.Krost,E.D.Pellizzari,S.G.Walburn,S.A.Hubbard.,Anal Chem.,54,810(1982).
- 8) R.H.Brown,C.J.Parnell,J.Chromatogr.,178,79(1979).
- 9) J.Vejrosta,M.Roth,J.NovakJ.Chromatogr.,217,167(1981).
- 10) J.Jenka,J.Ruzickava,J.Chromatogr.,990,689(1979).
- 11) G.Holzer,H.Shanfield,A.Zlatkis,W.Bertsch,J.Chromatogr.,142,775(1977).
- 12) R.Sydor,D.J.Pietrsyk,Anal Chem.,50,1824(1981).
- 13) G.Bertoni,F.Bruner,A.Liberti,C.Perrino,J.Chromatogr.,203,263(1981).
- 14) G.Castello,G.Damato,J.Chromatogr.,248,391(1982).
- 15) A.Betti,S.Coppi.,J.Chromatogr.,349,181(1985).
- 16) G.Hunt,N.Pangaro,Anal.Chem.,54,369(1982).
- 17) A.F.Walling,J.E.Bumargner,D.J.Driscoll,C.M.Moris,A.E.Rilley,L.H.Wright, Atmos.Environ., 20,51(1993).
- 18) J.W.Gaydon, K.Grob.J.Chromatogr.,237,25(1982).
- 19) 鈴木茂、分析化学、37,524(1988).
- 20) Y.Yokouchi,T.Maeda,Anal.Science,2,571(1986).
- 21) J.F.Pankow,M.Isabelle.,J.Chromatogr.,237,25(1982).
- 22) J.F.Pankow,T.Kristensen,Anal.Chem.,55,2187(1982).
- 23) J.Pankow,L.M.Isabella,T.Kristensen,Anal.Chem.,54,1815(1982).

第2章 加熱脱着システムの製作

2-1 序論

本章では本研究で作製した加熱脱着システムの説明を行い、直鎖の炭化水素類を指標として脱着及び分離条件の検討を行った結果について述べる。第1章ですでに述べたように気固採取加熱脱着法は大気試料を吸着剤を強制的に吸引し空気に含まれる化学物質を吸着剤に吸着させるプロセス（気固採取）と、それを熱的に脱離しガスクロマトグラフ（GC）に導入するプロセス（加熱脱着）の二つで構成されている。第一のプロセスで重要な要素は適切な吸着剤の選定であることはいうまでもないが吸着剤には第1章でも述べたように数多くの種類があり、選択は容易ではない。例えば活性炭は気固採取法には古くから使用されてきたが脱着が難しく適用できる物質に限られる。加熱脱着法では吸着剤自身が熱的に安定でありさらに不可逆的な吸着現象を起こさないことが吸着剤の選定要素となるため、使用されるのは一般的に有機系の高分子系吸着剤が多い。なかでも最も広く使用されているのはTenax樹脂である。その構造式をFig. 2-1に示す。

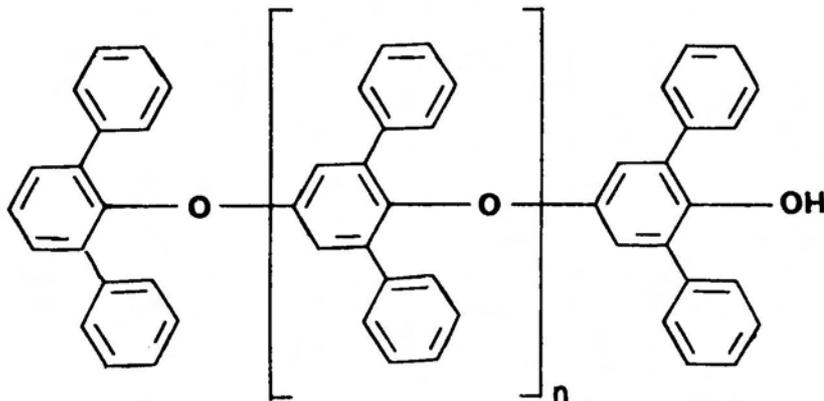


Fig.2-1 Structure of Tenax-TA.

Tenax樹脂は 5×10^5 から 10^6 の分子量をもつp-2,6-diphenylphenyleneoxideが基本構造の線状ポリマーであり表面積自体は $18.6 \text{ m}^2/\text{g}$ と他の吸着剤と比較しても小さいため、ガス状の化学物質に対する吸着能は他の吸着剤に比べ優れていると言えないが、熱安定性にとみ（ 375°C までの耐熱性がある）吸着質に対する保持能力が小さいことから、むしろ加熱脱着が速やかに行われることが長所となる。さらに、Tenax樹脂は広い範囲の化学物質に対する吸着性があり、水に対する保持力が小さく、捕集時に大気中の水分の影響を受けにくい利点もある。本研究で使用したTenax-TaはTenax-GCを精製したものであり、合成過程で含まれる反応副生成物やその他の夾雑物が少ない樹脂である。

2-2 加熱脱着システムの製作

加熱脱着法は序論でも述べたようにパックドカラムを分析カラムとして発展してきたが、その基本的な構成はFig2-2のようになる。点線で囲まれた部分がGC部分であり、大気試料を採取した捕集管はGCのキャリアーガスラインに三方コックをとりつけて作られたバイパスラインに接続される。三方コックを切り替えてバイパスラインにキャリアーガスを流しながら、加熱炉の温度を上げることで吸着した成分がGCに脱離され分析が行われる。しかしこの方法を高沸点成分の分析に応用する場合、加熱脱離に時間がかかりサンプルボリュームが広がってしまい再現性のないブロードなクロマトグラムしか得られなかった。そのため分析対象はベンゼンの様な低沸点の成分に限られていた。また、環境大気中には無数の化学物質が存在しており、加熱脱着法では捕集管に吸着した成分は全て分析カラム内に導入されることになるため、定量の精度を上げるには共存物質と分離が必要となってくる。その方法としては高い分離効率の分析カラムを選ぶかあるいは選択性のある検出器の使用することである。そこで、本システムでは分離カラムとして理論段数がパックドカラムの数十倍であるキャピラリカラムを選択し、それと加熱脱着システムの結合を試みた。本研究で作成した脱着システムをFig. 2-3（システム1）、Fig. 2-4（システム2）に示す。

システム1は内径 0.53 mm のワイドポアアカラムを分析カラムとして使用したものであり、

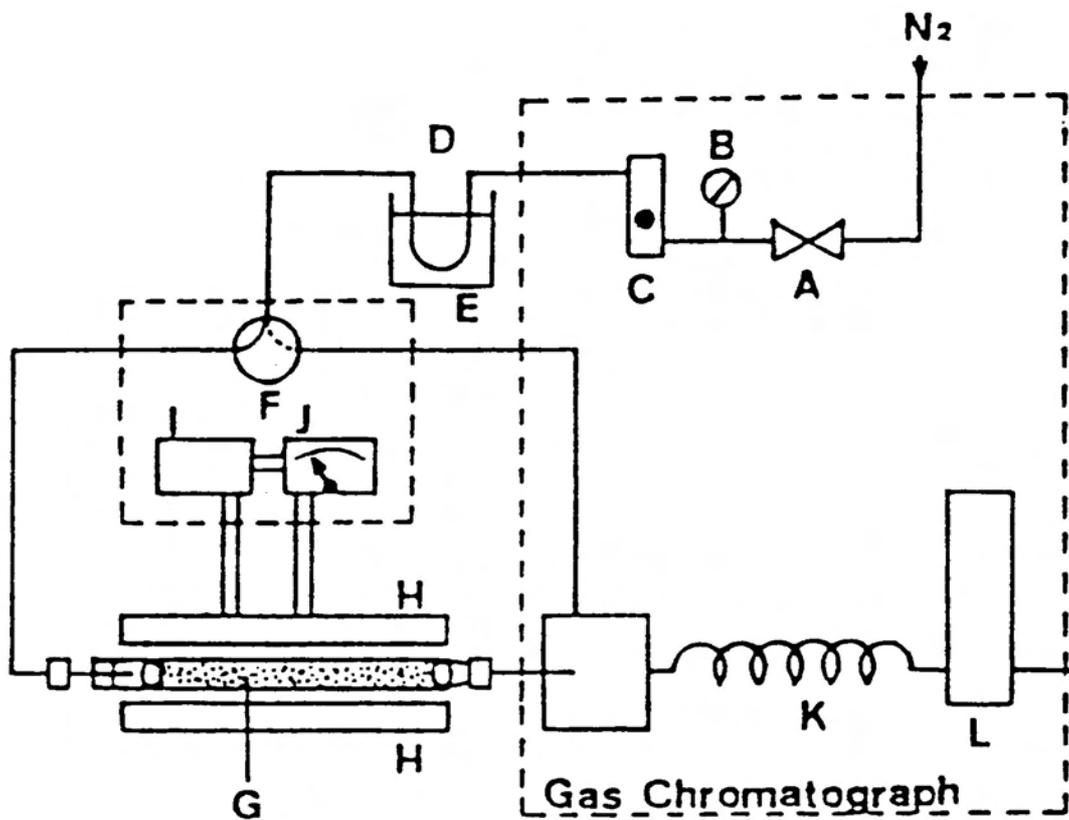


Fig.2-2 Thermal desorption system for packed column GC¹⁾.
 A,Pressure controller; B,Pressure gauge; C,Flow meter;
 D,Molecular sieve 5A; E,Liquid Oxygen; F,Three way cock;
 G,Sampling tube; H,Furnance; I,Temperature controller;
 J,Thermometer; K,Packed column; L,Detector.

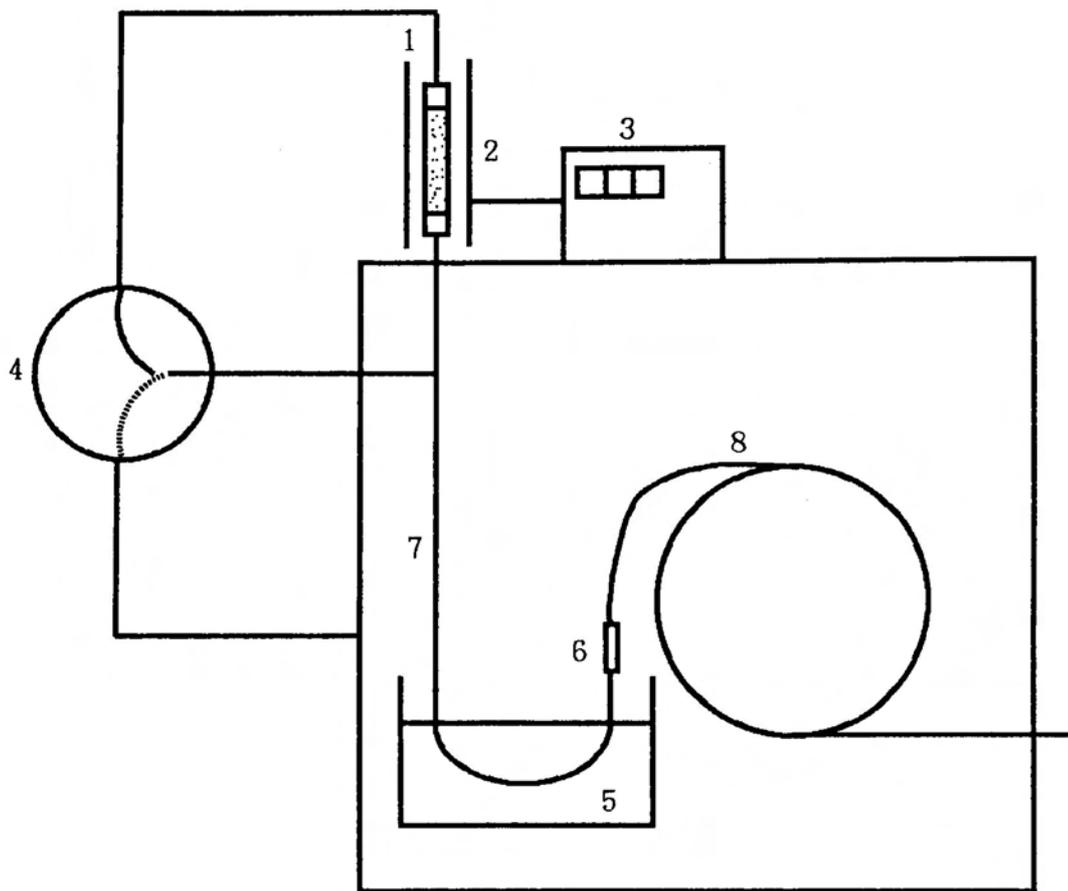


Fig.2-3 Thermal desorption system 1 for widebore column GC.
 1.Collection tube; 2.Furnance; 3.controller;
 4.Three way cock; 5.E,Liquid Oxygen; 6.Column connector;
 7.pre-column; 8.Wide bore column..

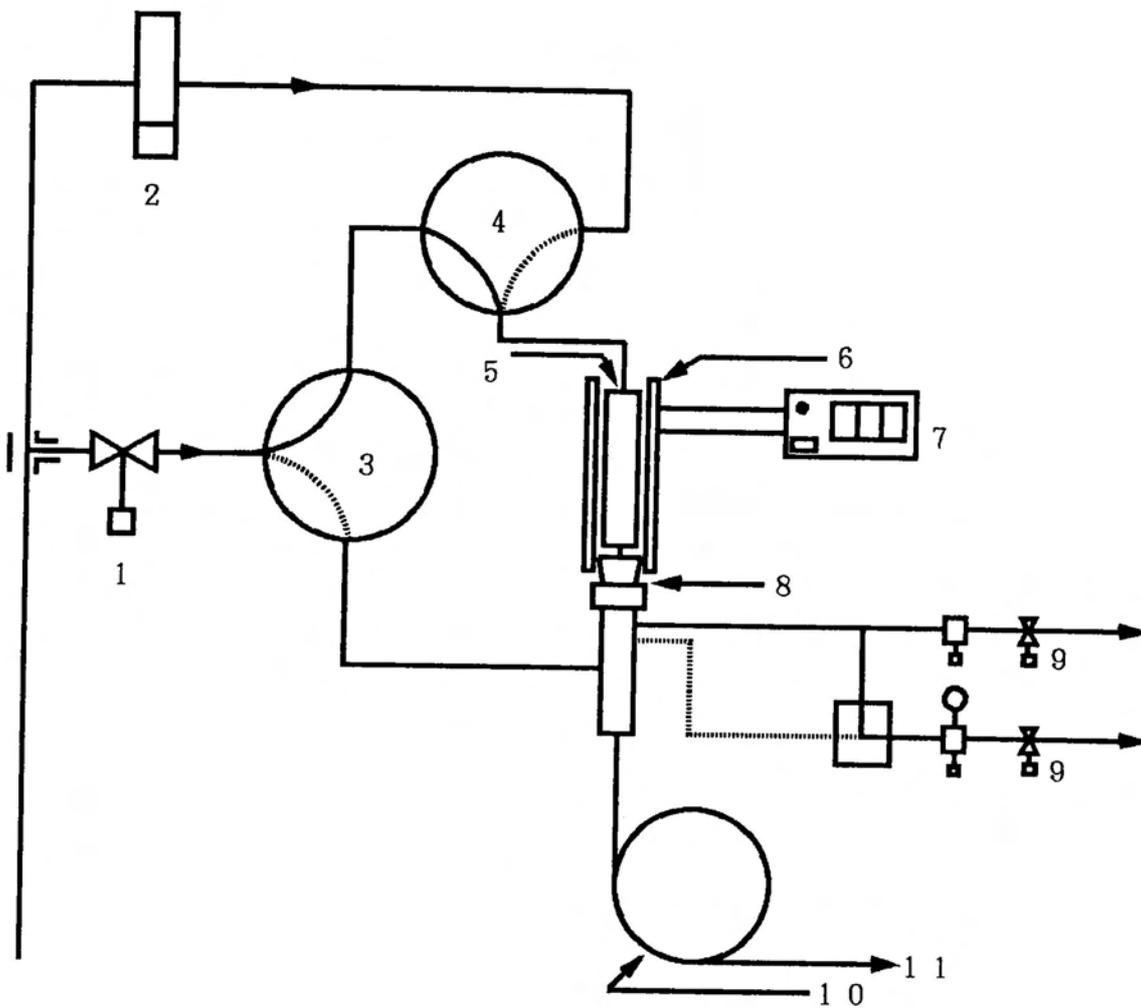


Fig.2-4 Thermal desorption system 2 for capillary column GC.
 1.Mass flow controler valve; 2.Flow controler; 3.Three way cock;
 4.Three way cock;5.Collection tube; 6.Furnance; 7.controller;
 8.Injection port; 9.Needle Valve; 10.Capillary column; 11.Detector.

このシステムはGC注入口がパックドカラムと同一であるため単純な形であり容易に改造できる。しかし、ワイドボアカラムは理論段数が通常カラム長さ1 m当たり1300段程度であり内径0.32mのキャピラリカラムのそれが2000段以上であるのと比較して40%程度分離効率の点で劣る。更にHETP曲線も線速度の変化に敏感であり、最適線速度の設定が難しい。一方、キャピラリカラムと結合させたシステム2の場合は注入口と捕集管との結合で大きな問題があった。それは、キャピラリカラムGCはカラム流量が毎分2ml以下で最大の分離効率を示すように設計されているため、注入口でガスがスプリットされていることにある。つまり、加熱脱着システムのバイパスラインを単純に接続して加熱脱着を行えば脱着された試料成分が外部にリークしてしまうことになる。そこで、本システムでは田中の方法²⁾を参考にして加熱脱着時にキャピラリGCシステムの2カ所の弁、セプタムパージ弁とスプリットベント弁にニードルバルブを取付けた。脱着時にはそれを閉じることで脱着成分が外部に逃げるのを防ぐことができ、さらに、脱着終了後、それを解放することで通常のキャピラリGC分析が可能となる。本研究で製作した二つのシステムのうちシステム1は第3章のニトロベンゼン類の分析にそれ以外の分析にはシステム2を用いた。

2-3 加熱脱着システムの操作

2-3-1 器具及び装置

吸着剤を充填する捕集管は通常、ガラス管を用いる場合が多いが、本研究では加熱脱着時に高圧がかかるため捕集管としての耐久性を考えステンレス管を用いた。また、捕集する物質が捕集管内に吸着するのを防ぐためにガラスライニング管を使用した。吸着剤のTenax-TA (20/35メッシュ)、ガラスライニングステンレス管 (内径4mm、外径8mm、長さ15cm) と異径ジョイント (3mm/8mm) はGLサイエンス社製のものを用いた。捕集管はTenax-TAを0.4g、ガラスライニングステンレス管に充填し、その両端にシリカウールを詰めた後、管の両端に異径ジョイントを取りつけ、使用前に、窒素ガスを40ml/minで通気させながら12時間、280°Cでエージングした。なお、シリカウールはメタノールで洗浄したのものを用いた。

それをFig. 2-5に示したが、捕集管は繰り返し使用が可能である。

加熱炉：田中化学機械製

ガスクロマトグラフ：HP5890（ヒュレットパカード社製）

ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-MS）：HP5890J型を日本電子 JMSDX303に接続したもの。

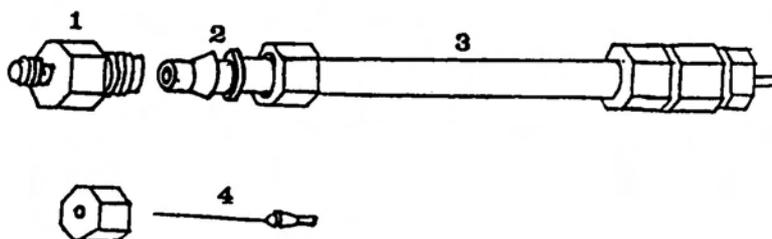


Fig.2-5 Tenax-Ta sampling tube.

- 1.Reducing union;2.Ferrule;
- 3.Glass lining stainless tube;4.Needle.

2-3-2 操作手順

それぞれのシステムでは、環境試料を採取した捕集管は先端に注射針を取り付けた後、バイパスラインにステンレス製のジョイントを使って接続されて脱着される。吸着成分は熱的に脱離され、分析カラムに導入される。その具体的な一連の操作を下記に示す。

システム 1

システム 1 の操作は次のようになる。まず大気試料を採取した捕集管に注射針を接続後、Fig. 2-3に示したように三方コックでバイパス流路を設けたGCに捕集管を接続しコックを

切り替えた後、加熱を開始し採取試料を加熱脱着する。脱着条件は20分間、280℃の条件であった。脱着成分はプレカラム部分を液体酸素で冷却したメガボアカラムに導入する。脱着終了後、三方コックを切り換え液体酸素浴を取り除き昇温分析を行った。

システム2

Fig. 2-4の三方コック(3)をGCのキャリアーガスラインのマスフローコントローラーの出口に接続し更にもう1個、三方コック(4)を取り付けそれを捕集管に接続する。更にGCのスプリットベント、スプリットレスベントにニードルバルブを取り付けた。捕集した試料を加熱脱着する際、この2個のバルブを閉めることにより、脱着された試料は分析カラムに導入され、先端濃縮される。脱着の際、カラムには40ml/分の速度でキャリアーガスが流れカラムヘッド圧も5kg/cm²程度まで上昇する。捕集した試料の分析は、次の手順で行った。捕集管の試料採取側に注射針を取り付けた後、コック(3)を切り替え、捕集管及びラインに含まれる空気を約2分間パージする。その後、注入口に接続しコック(3)を戻し、コック(4)を切り替え、加熱炉の温度300℃に上げ20分間採取した試料を加熱脱着した。脱着終了後、三方コックを切り換え、ストップバルブを解放した後、昇温分析を行った。なお、GC-MSを使用する場合は、キャピラリカラムのイオン源への接続は、現在、ダイレクトカップリングが主流であるが本法でそれを行うとイオン源の真空度が維持できないため、ガラスジェットセパレーターに接続した。そのため、メイクアップガスを使用しその流量は30ml/分とした。加熱脱着は次に示す2通りの方法で行った。試料を採取した側から脱着する方法（逆脱着）、その反対方向から脱着する方法（順脱着）である。通常、加熱脱着は逆脱着で行う場合が多い。それは、捕集管を一個のカラムとみなせば容易に理解できるが、吸着質が高沸点であればあるほど、捕集する際にカラムの先端により近い位置にトラップされるため、入り口側の方が脱着しやすいためである。

2-4 脱着実験

本システムによる高沸点物質に対する脱着の有効性を確認するために、n-炭化水素を指標として、加熱脱着実験を行った。カーボン数11から34までのn-炭化水素を含む標準試料溶液（ヘキサン溶液：20ppm）を捕集管に添加し、Heガスを20L通気させた。それを加熱脱着システム2に装着し、加熱脱着は逆脱着法で行った。本実験では使用したGCシステムはGC-FIDであった。加熱炉の温度は最高320℃であり脱着時間は20分間であった。GCの分析条件は次のとおりである。脱着時は室温に保持し、脱着終了後、60℃（1分保持）から280℃まで10℃/分の昇温分析を行った。

2-4-1 結果と考察

添加回収実験を行った結果、C14のテトラデカン以降の炭化水素類はいずれもシャープなピークが得られた。これより、本システムではカラム内をキャリアーガスが約20ml/分の流速で流れカラムヘッド圧は5kg/cm²近くまで上昇するのにもかかわらず脱着されたほとんどの成分はキャピラリーカラム先端に濃縮されカラム内を移動しないことがわかった。標準添加したC34までの炭化水素が再現性良く脱着された。なお、Tenax-TAに由来する2本のピークがブランクとして検出されたが、添加したn-炭化水素類とは分離した。このブランクピークのマスペクトルを測定した結果、この物質は p-2,6-diphenylphenylenedioxideと同定された。これはTenax-TAの構造に類似しているためTenax-TAが加熱分解したものか、未反応のモノマーに由来する物質ではないかと推定された。カーボン数で13のトリデカンより高沸点の成分がピークとして検出されたが、C11のウンデカンとC12のドデカンは検出されず、これらは脱着時にはカラム先端にトラップされないことがわかった。また、C13のトリデカン、C14のテトラデカンもピークがブロードであったが、対称性は良好であった。また、脱着温度の温度効果を知るために捕集管の加熱温度を変化させて、標準試料の回収率を調べた。それをFig. 2-6に示す。予想されるように、脱着温度の上昇とともに回収率が向上することがわかった。また、C32のドトリアコンタンまでは300℃でも定量的に回収されるが、最も沸点の高いC34のテトラテトラアコンタンは320℃まで脱着温度を上昇させる必要があることがわかった。

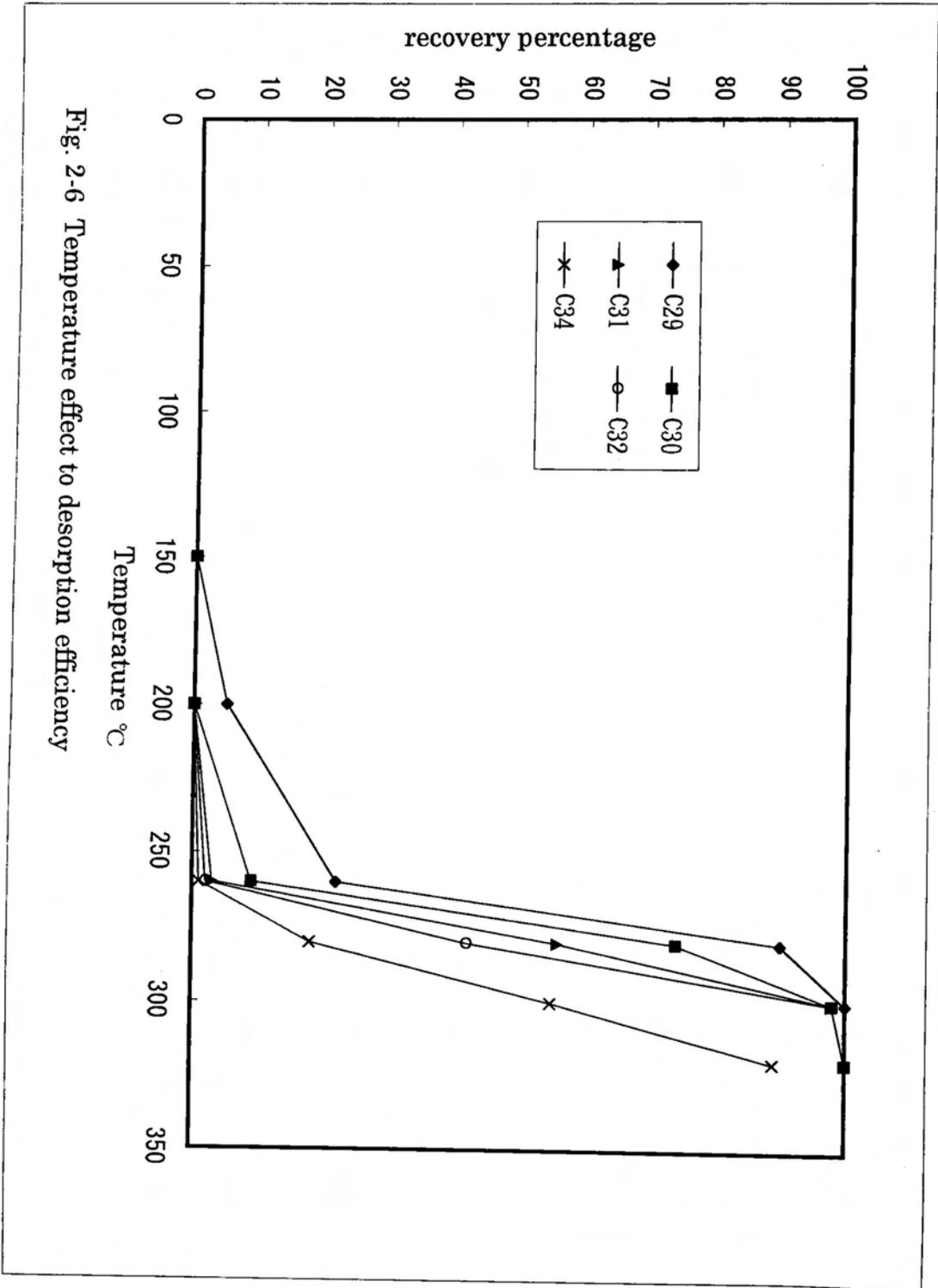


Fig. 2-6 Temperature effect to desorption efficiency

た。Table2-1に加熱脱着された標準試料の保持時間の再現性を示した。また Table2-2に通常のシリンジ注入（スプリットレス注入：Grob法）で得られた保持時間の再現性を示した。加熱脱着法ではC13で5%の変動を示した他は、良好な結果であった。また同様にそれぞれの方法のピーク高さの再現性をTable2-3とTable2-4に示した。両法とも、ピーク変動が大きかったため、C21のヘンエイコサンを内部標準としてデータの整理を行った結果、再現性において両法の差は認められず、良好な結果であった。

2-5 結論

本実験では指標物質として直鎖の飽和炭化水素を選択して脱着実験を行った結果、C34までの炭化水素類がTenax管より脱着されることがわかった。しかし、炭化水素はC14のテトラデカン（融点5.5℃）より、カーボン数の小さな成分は常温では固体である。n-パラフィン環境大気中ではC22のドコサンの付近がガス状と粒子状の境界域であると考えられ、それ以上の沸点の成分はほとんど粒子状で存在しているものと考えられている。しかし、本法ではC22以上の成分も容易に加熱脱着されることを考慮すると粒子表面に吸着した成分もTenaxから加熱脱着されるものと考えられ、本法による環境大気中の化学物質を粒子状、ガス状の区別なくトータルに濃度の測定が可能であることがわかった。そこで、第3、4、5章では環境大気中の高沸点成分をターゲットにして微量分析した結果について報告する。また、加熱脱着する際に捕集管内を通過していく化学物質の挙動については本章では議論しなかった。それについては第4章で触れることにする。

**Table 2-1 Reproducibility of retention time
by thermal desorption (n=6)**

carbon number	retention time(min)	SD	CV(%)
c13	5.17	0.30	5.86
c14	7.55	0.12	1.62
c15	9.38	0.15	1.55
c16	11.06	0.06	0.54
c17	12.58	0.04	0.29
c18	14.00	0.03	0.24
c19	15.35	0.03	0.22
c20	16.63	0.04	0.21
c21	17.85	0.04	0.21
c22	19.03	0.04	0.22
c23	20.14	0.04	0.21
c24	21.21	0.04	0.18
c25	22.21	0.06	0.27
c26	23.25	0.05	0.21
c27	24.14	0.15	0.63
c28	25.14	0.05	0.19
c29	25.93	0.22	0.86
c30	26.80	0.33	1.23
c31	28.01	0.07	0.72
c32	29.19	0.21	0.72
c34	32.71	0.36	1.09

**Table 2-2 Reproducibility of retention time
by splitless method (n=6)**

carbon number	retention time(min)	SD	CV(%)
c13	6.52	0.04	0.63
c14	8.12	0.04	0.53
c15	9.70	0.05	0.46
c16	11.24	0.05	0.42
c17	12.71	0.05	0.38
c18	14.11	0.05	0.35
c19	15.45	0.05	0.33
c20	16.73	0.05	0.30
c21	17.95	0.05	0.29
c22	19.12	0.05	0.27
c23	20.24	0.05	0.26
c24	21.32	0.06	0.26
c25	22.36	0.05	0.23
c26	23.36	0.06	0.24
c27	24.32	0.06	0.23
c28	25.25	0.06	0.24
c29	26.30	0.07	0.27
c30	27.54	0.09	0.33
c31	29.05	0.12	0.40

**Table 2-3 Reproducibility of peak area
by thermal desorption (n=6)**

carbon number	retention time(min)	SD	CV(%)
c13	0.37	0.06	16.20
c14	0.71	0.07	10.20
c15	0.89	0.12	13.40
c16	1.22	0.16	13.10
c17	1.64	0.20	12.40
c18	1.18	0.07	5.90
c19	1.09	0.03	3.00
c20	1.16	0.08	6.60
c21	1.00		
c22	0.99	0.08	8.50
c23	0.81	0.03	4.00
c24	0.82	0.10	12.60
c25	0.77	0.09	11.40
c26	0.72	0.09	12.50
c27	0.59	0.10	16.20
c28	0.61	0.13	21.40
c29	0.56	0.14	25.80
c30	0.49	0.16	32.90
c31	0.40	0.11	28.20
c32	0.27	0.10	38.40
c34	0.20	0.03	13.10

**Table 2-4 Reproducibility of peak area
by splitless method (n=6)**

carbon number	retention time(min)	SD	CV(%)
c13	1.49	0.20	13.65
c14	1.41	0.21	15.15
c15	1.41	0.22	15.80
c16	1.62	0.24	15.08
c17	2.22	0.29	13.00
c18	1.48	0.17	11.58
c19	1.24	0.10	8.04
c20	1.26	0.05	3.73
c21	1.00		
c22	0.93	0.05	5.51
c23	0.72	0.09	12.66
c24	0.65	0.10	16.02
c25	0.56	0.11	18.79
c26	0.53	0.12	23.00
c27	0.41	0.10	25.25
c28	0.37	0.10	25.81
c29	0.27	0.08	29.67
c30	0.20	0.06	30.05
c31	0.14	0.04	30.43

参考文献

- 1) 化学物質の検索および採取法に関する調査研究、日本公衆衛生協会編、p10 (1980).
- 2) 田中俊幸、大気汚染学会誌、21, 305(1986).

第3章 環境大気中のニトロベンゼン類の分析

3-1 序論

まず、本システムを環境大気中の微量化学物質の分析に応用するために測定対象物質としてニトロベンゼン類を選んだ。調査対象にしたのは、ニトロベンゼンの他、o、m、p-ニトロトルエン、o、m、p-クロロニトロベンゼンの7種類の物質であり、このうち最も低沸点のニトロベンゼンでさえ沸点が210.85℃であり従来の気固採取法の適用範囲からはずれるために、これらの物質が染料や香料の中間体として幅広く使用されてきたのにもかかわらず大気環境での分析例は殆どない。この物質は自然界には存在せず北九州地域の発生源に限るとニトロベンゼンの貯蔵タンクがある2ヶ所の化学工場のみである。従って、ニトロベンゼンを調査することで、化学工場に発生源を持つその他の様々な化学物質が周辺の大気へどのように移流しているかを推定するトレーサーとしての役割も期待できた。最も製造量の多いニトロベンゼンのわが国の生産量は昭和56年の統計で65117トンにのぼっているが¹⁾、ニトロベンゼンは血液中でメトヘモグロビンを形成する物質²⁾として、その毒性がよく知られており、皮膚、呼吸器、消化器などから吸収することで頭痛、めまいなどの症状を起こすといわれている。ACGIHによる作業環境の規制値は1ppm、5mg/m³であるが、前述したようにこの物質の大気環境中での濃度を測定した例は少ない³⁾。

ニトロベンゼンはニトロアレーン類⁴⁾のように燃焼過程で生成する非意図的な環境汚染物になる可能性もあり、大気中での濃度を把握することはこの化合物の発生源および発生量を決定するための重要な知見となる。作業環境においては⁵⁾、ニトロベンゼンをエタノールやイソプロパノールなどでトラップした後、還元アミノ化、溶媒抽出、比色分析を行っている例があるが、検出限度からみて環境試料には応用できない。また、沖⁶⁾らは大気試料をTenax-GCに捕集後、加熱脱着、GC/MSで定量する方法を開発しその方法を使って環境分析を行っているが、ニトロベンゼン類は未検出であった。その理由としてはこの方法が分析カラムとしてパックドカラムを使用しているために、ピーク幅が広がり、共存物質との分離が悪く、また検出感度も低かったためではないかと考えられる。そこで、著者らはTenax-TAに

捕集した大気試料を、加熱脱着させる際に分離及び検出感度を向上させるために、脱着した試料を一旦メガボアカラム先端にコールドトラップさせ、GC/MS-SIM法で定量する分析法を開発した。その結果、沖らの方法と比べて検出感度が10倍程度向上し、さらに環境試料中の共存物質との分離も良好であった。そこで、この方法を用いて、北九州市内の環境大気中のニトロベンゼン類を分析したところ、ニトロベンゼン及びp-クロロニトロベンゼンが検出された。

3-2 実験

3-2-1 試薬と器具

ニトロベンゼン、o,m,p-ニトロトルエン、o,m,p-クロロニトロベンゼンは東京化成製の特級品を用いた。各標準品の50mgを秤量し、それを50mlのエタノールに溶解し、それぞれの標準液(1mg/ml)を調製し、それをヘキサンで適宜、希釈して使用した。

3-2-2 試料の捕集

ダイヤフラムポンプを使用して1 L/minの流速で大気試料を第2章で述べたTenax-TAを充填した捕集管に30 L吸引捕集する。捕集後、ステンレス棒のストッパーをつけて、分析まで冷蔵庫に保存した。

3-2-3 加熱脱着条件及びGC/MS分析条件

加熱脱着条件および分析条件を列挙すると以下の様になる。なお本分析では第2章で説明したシステム2を用いており基本操作についてはすでに解説した。

加熱脱着温度：室温→280℃に3分間で昇温、280℃で20分間保持

GCカラム：J&W社製 DB-17 (15mx0.53mm、膜厚1.0 μm)

プレカラム：不活性処理済み1mx0.53mmの溶融シリカチューブをクロムフィットコネクターで接続したもの。

カラム温度：60℃ 1分間保持,60℃→150℃に昇温(10℃/分),150℃→250℃に

昇温(15℃/分) 5分保持

キャリアーガス： He 20ml/min

イオン化法：電子衝撃法

セパレーター温度： 200℃

イオン源温度： 200℃

イオン化電圧： 70eV

イオン化電流： 300 μ A

モニタリングイオン

ニトロベンゼンは分子イオンの123とニトロ基の脱離による77のフラグメントイオン、*o*-ニトロトルエンは分子イオンの137、ヒドロキシイオン及びニトロ基の脱離によるフラグメントイオンの120、91、*m,p*-ニトロトルエンは分子イオンの137、ニトロ基の脱離によるフラグメントイオンの91、*o,m,p*-クロロニトロベンゼンは分子イオンの157、ニトロ基、塩素の脱離による127、111をモニタリングイオンとした。

3-2-4 検出限界と検量線

検量線の作成あるいは定量に使用したモニタリングイオンは、ニトロベンゼンは分子イオンの123、*o*-ニトロトルエンは分子イオンである137の強度が弱いのでフラグメントイオンの120を選択した。*m, p*-ニトロトルエンは137、*o, m, p*-クロロニトロベンゼンは分子イオンの157であり、検量線については20pgから4ngまで直線性があるのを確認した。また検出限界 (S/N=5) は捕集量30Lとしていずれの化合物も0.7ng/m³であった。

3-3 結果と考察

3-3-1 破過容量測定結果

第1章で述べたように気固採取法で、試料をサンプリングする際に先ず考慮することは、分析対象化合物の破過容量である。正確な破過容量を測定するためには、対象化合物の環境濃度レベルの標準ガスを調製しそれを捕集管に通気させ捕集管の出口に対象化合物が漏出し

てきた点を破過点と考え、それまでの通気量を測定すればよい⁷⁾。しかし、この方法では、高沸点成分の測定に膨大な時間を要するうえにこれらのガス化が困難なこともあり、あまり適切な方法とはいえない。そこで、破過容量を測定するための簡便法として用いられているのは、ガスクロマトグラフを使用する方法である。第1章で解説した捕集管を一つのカラムと考え吸着剤の測定物質に対する保持容量を破過容量と同等であるとみなし保持容量とカラム温度の関係から、破過容量を推定する方法^{8,9)}である $\log Vg = (-\Delta H/2.3RT) + C_0$ の式を用いて破過容量の測定を行った。内径4mm、長さ1mのGC用のガラスカラムにTenax-TAを0.4g充填したものを分離カラムとしてGCに接続し、濃度100ppmに調製した標準化合物のヘキサン溶液を注入し、カラム温度を100℃から200℃まで変化させて、対象化合物のクロマトグラムを得た。この方法ではクロマトグラムのピークの立ち上がりの点までのキャリアーガスの通気量が破過容量に相当するので、絶対温度の逆数を横軸、保持容量の対数を縦軸にプロットし、常温付近の破過容量を求めた。その結果をFig.3-1, Table3-1に示したが、測定した芳香族ニトロ化合物はすべて1m³以上の破過容量を示した。しかし、本方法は、あくまで簡易法であり、実際大気試料のサンプリングにおいては、捕集流速、気象条件、共存物の影響など¹⁰⁻¹³⁾によって変化すると考えられるが、本実験における捕集量は、せいぜい100L程度であり、実用上問題ないものと考えられる。

Table 3-1. Breakthrough volume of nitrobenzenes
(unit: m³)

compound	20℃	30℃
nitrobenzene	7.6	1.4
o-nitrotoluene	11.0	3.2
o-chloronitrobenzene	18.0	5.2
m-chloronitrobenzene	14.0	4.2
p-chloronitrobenzene	16.0	4.6

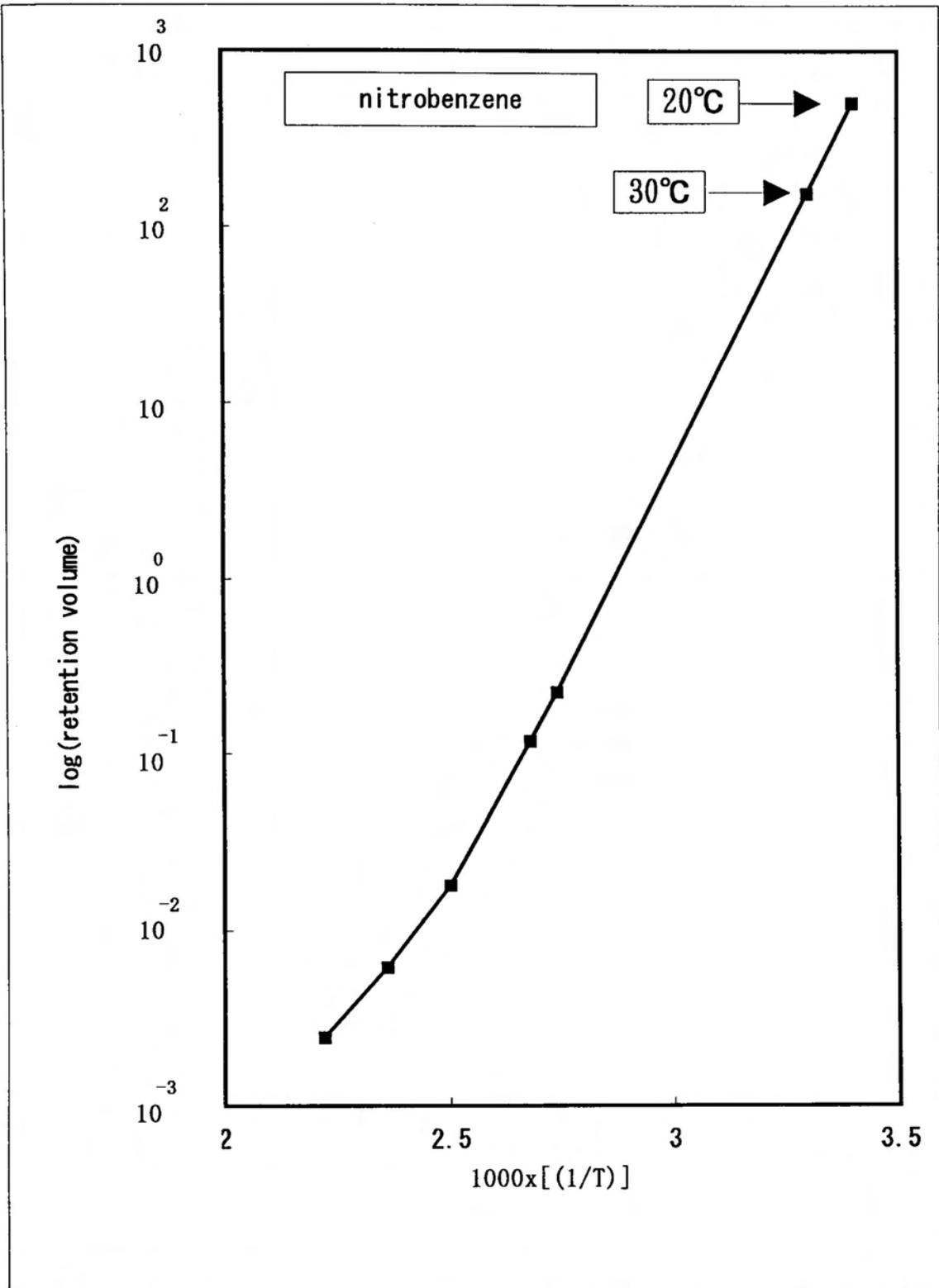


Fig. 3-1. Plots of log retention volume vs inverse absolute column temperature.

3-3-2 添加回収実験

ニトロベンゼン、o-ニトロトルエン、o,m,p-ニトロクロロトルエンの5物質について添加回収実験を行った。添加回収実験においては標準試料を気化して適当な濃度の標準ガスをポリマーバッグ等に調製し、それを捕集管に接続後、吸引ポンプで吸引して対象試料の吸着を行い回収実験を行うことが理想的な方法である。しかし、本実験では、分析対象物質の沸点が高く、ガス状態にするのが困難なため、添加回収実験は次の要領で行った。ヘキサン溶液に溶解した標準試料200pgを捕集管に添加後、別のTenax-TA管を接続し、それをプレカラムとして室内空気を100L通気させたものについて、添加回収実験を行った。その際、室内空気を通気させた理由は、大気中には通常、窒素酸化物やオキシダントのような酸化性の汚染物が共存し、反応性の高い化合物は、サンプリング中に捕集管内で分解されるおそれもあり、それを確認するには実際空気を通気させる必要性があるからである。Table3-2に添加回収実験の結果を示した。回収率は90-104%と良好であり、変動係数も概ね10%以下であったが、本システムではGC分析をする前に煩雑な操作を伴うのでGC検出ピークの保持時間の再現性について検討したところ、Table3-3に示すように最大2秒程度の誤差しかなく同定を行うことに問題はなかった。

Table 3-2. Recovery test result. Spiked amount was 200pg each.(n=4)

compound	mean value	C.V.
nitrobenzene	104.9	4.6
o-nitrotoluene	99.4	8.8
o-chloronitrobenzene	90.0	8.1
m-chloronitrobenzene	93.0	8.1
p-chloronitrobenzene	98.8	10.5

3-3-3 試料の保存安定性

添加回収実験と同様に試料添加を行い調製した捕集管に、ストッパーをつけて両端を閉じる。室温で一定期間放置後、回収率を求めた。その結果をTable3-4に示す。本データに

示されるように、3週間以上放置しても、試料は安定であった。

Table 3-3. Reproducibility of retention time by thermal desorption method. (unit:second,n=8)

compound	mean value	S.D.
nitrobenzene	306	2.8
o-nitrotoluene	366	1.9
o-chloronitrobenzene	456	1.3
m-chloronitrobenzene	420	1.5
p-chloronitrobenzene	456	1.5

Table 3-4. Stability of compounds adsorbed in Tenax-TA tube

compound	recovery percentage			
	holding for			
	1 day	2 days	6days	24 days .
nitrobenzene	104.9	93.4	90.9	100.0
o-nitrotoluene	99.4	92.4	98.4	93.7
o-chloronitrobenzene	90.0	99.0	100.0	109.6
m-chloronitrobenzene	93.0	91.3	100.0	92.1
p-chloronitrobenzene	98.8	92.5	97.0	103.0

3-3-4 環境大気中の芳香族ニトロ化合物の同定

ニトロベンゼンの同定

大気試料の分析を行い、得られたSIMクロマトグラムを標準試料のそれと、Fig.3-2に併記する。数多くの共存物質のピークが出現したがイオンクロマトグラムの設定分子量m/z123と77に、ニトロベンゼンの標準試料と同一の保持時間にピークを得た。そこで、念のためこのピークがニトロベンゼンであることを確認するために、質量スペクトルを測定した。試

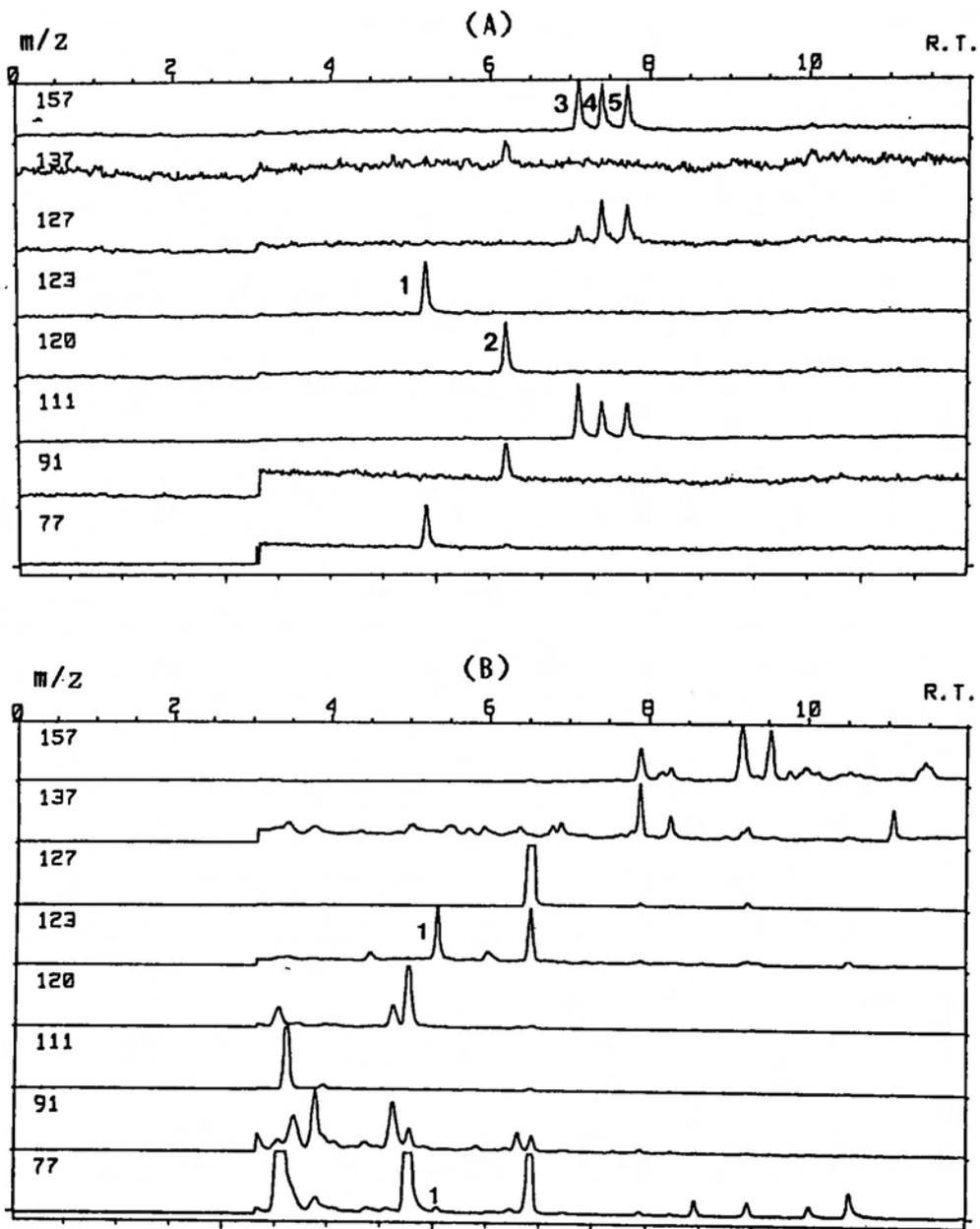


Fig.3-2 SIM chromatogram of nitrobenzen standard mixtures(A) and typical ambient air sample
 1.nitrobenzene;2.o-nitrotoluene;3.m-chloronitrobenzene;
 4.p-chloronitrobenzene;5.o-chloronitrobenzene.

料30Lを捕集して、そのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を測定し、ニトロベンゼンの標準と一致するピークのマスマスペクトルを測定し、それを、Fig.3-3に示した。ニトロベンゼンのマスフラグメントイオンのパターンは、ニトロソ基、ニトロ基の脱離にともなって、特有のパターンを示す。環境試料から得た質量スペクトルは、試料の絶対量が5ng程度と少ないため、バックグラウンドのマスフラグメントイオンが出現しているがニトロベンゼンの標準の質量スペクトルと比較すると親イオンである123および特有のマスフラグメントイオンである51、77、93の強度比が一致し、このピークがニトロベンゼンであることが同定できた。

その他の芳香族ニトロ化合物類の同定

ニトロベンゼンのように大気中の濃度が比較的高い場合は、試料のマスマスペクトルが測定可能となるが、濃度が低いものについてはいくつかのマスフラグメントイオンをモニターして、標準試料のそれとの強度を比較対照することが必要となる。p-クロロニトロベンゼンについて測定した環境試料のうち標準試料と保持時間の一致するものについてモニターした3つのm/zのマスフラグメントイオンの強度を比較した結果、環境試料の111/157、127/157の強度比は1.50、0.48であるのに対して標準試料のそれは1.55、0.55でありその強度比はほぼ一致し、このピークがp-クロロニトロベンゼンであることがわかった。また、Fig.3-4に示すように、分子イオンであるm/z157でモニターしたマスフラグメントイオンは他の共存物質と分離し、十分定量可能であった。他のクロロニトロベンゼン類及びニトロトルエン類については、検出されなかった。

3-3-5 環境試料の分析結果

平成2年12月から3年の2月にかけて、北九州市内で環境大気のサンプリングを行った。サンプリング地点をFig.3-5に、また分析結果をTable3-5に示す。北九州市の工場群は図に斜線で示したように、市域のほぼ中央にある洞海湾周辺と響灘に面した北東部を中心として広がっている。そこでサンプリング地点は洞海湾周辺の工業地帯の近傍であるA、D、E、Fの4地点を中心として選んだ。その他のサンプリング地点は、商業地域のI、J、K、道

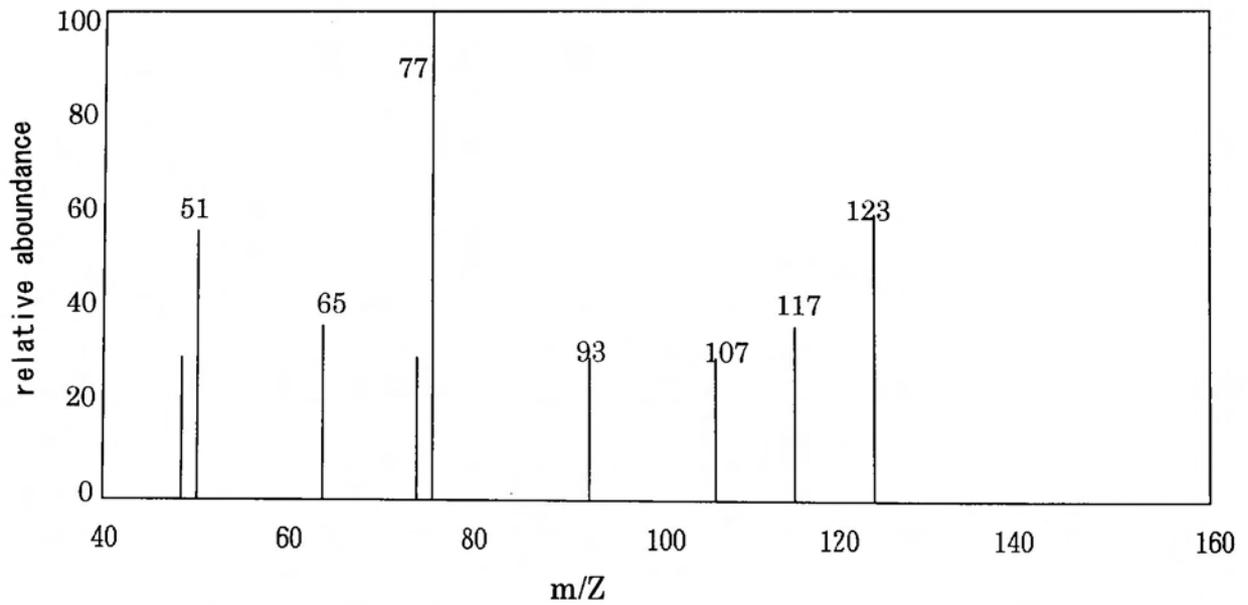
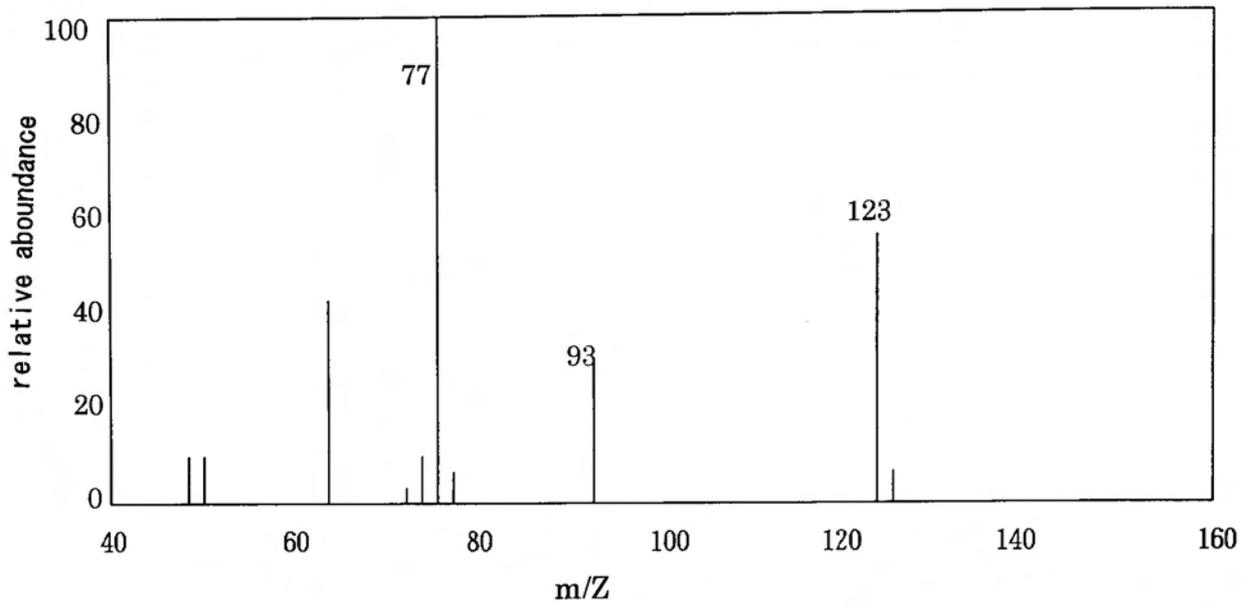


Fig.3-3 Mass spectrum of nitrobenzene collected in ambient air.
Upper one is standard and below one is air sample.

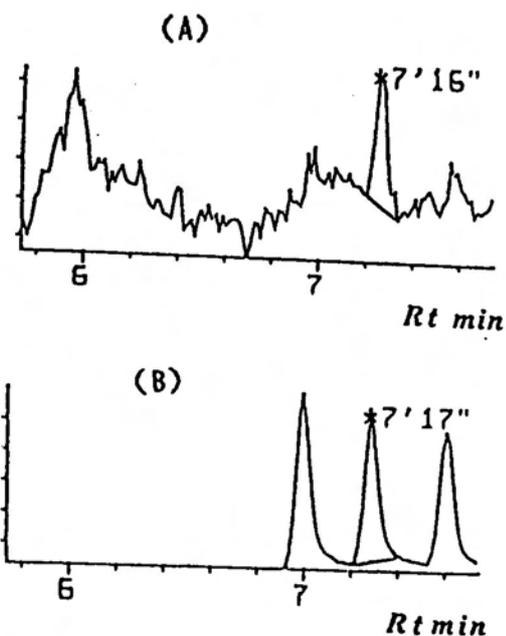


Fig.3-4 A comparison of mass fragmentgram of standard and ambient air sample of p-chloronitrobenzene at monitoring ion,m/z 157. In this Figure upper one is air ample and below one is standard.

Table 3-5 Concentrations of nitrobenzenes in atomospheric air in Kitakyushu area. (unit ng/m³)

sampling Site	nitrobenzene	p-chloronitrobenzene
A	6.1	2.3
B	3.8	1.7
C	8.9	1.4
D	33	ND
E	230	1.2
F	180	3.3
G	24	4.8
H	3.7	2.7
I	4.9	2.8
J	5.7	2.9
K	13	2.1
L	3.4	1.1
M	2.9	ND
N	40	2.2

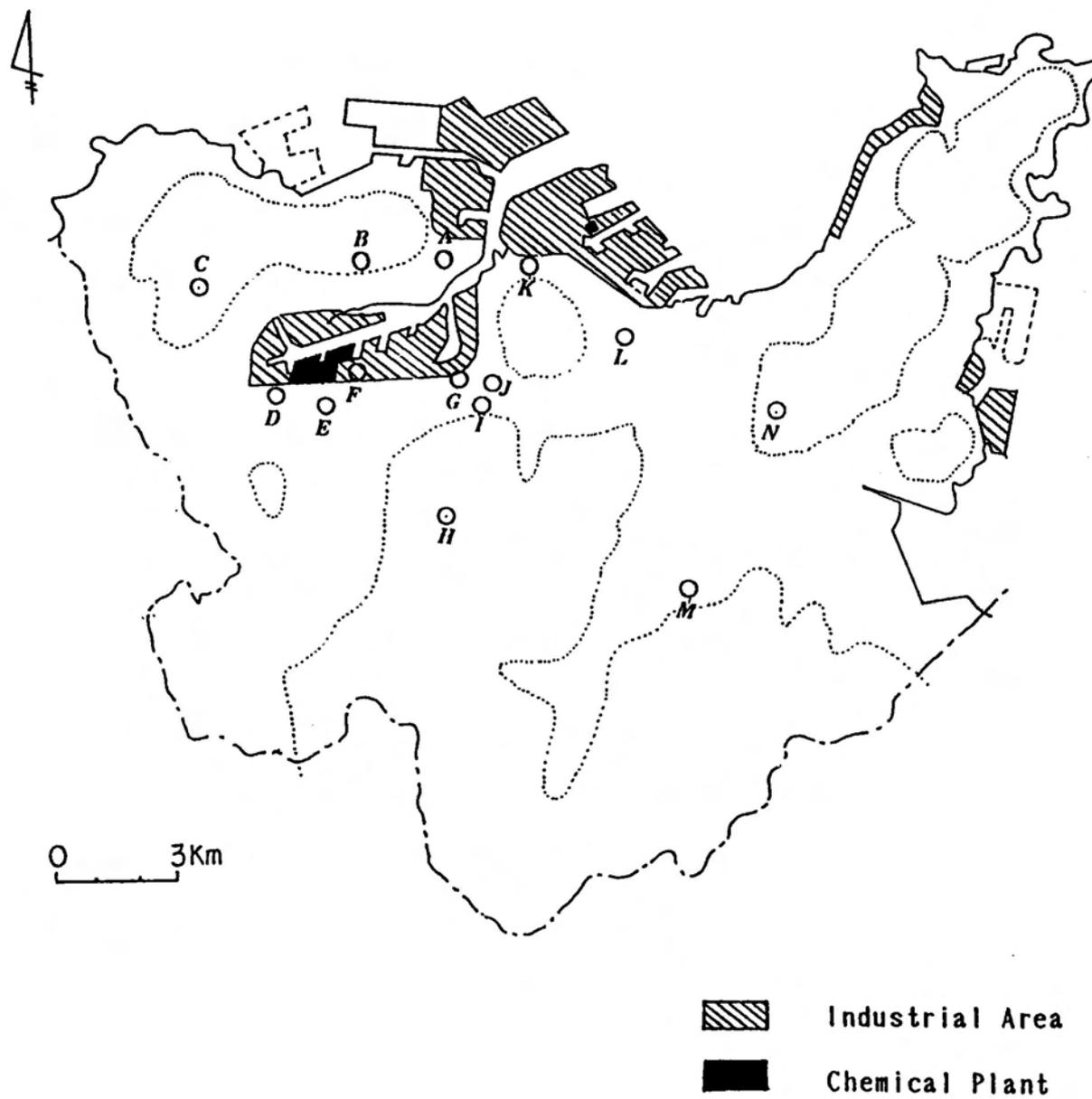


Fig.3-5 Location of sampling sites in Kitakyushu area.

路近傍のG（交通量が65000台/1日）、山頂のL（標高600m）、住居地域であるB、C、L、M、Nである。検出されたニトロベンゼンの濃度を地点別に整理すると次の3つのグループに分けられた。まず、測定した試料のうち100ng/m³以上の高濃度を示したのは、E Fの2地点でいずれも化学工場の周辺であった。10ng/m³以上の地点はD、G、K、Nの4地点であり、このうち地点D、Kはやはり化学工場の周辺で、Gは前述したように道路近傍の地点であることから、車両の排ガスから燃焼に伴って、ニトロベンゼンが発生している可能性も考えられる。それ以外の地点の平均濃度は5±2ng/m³以下であった。この様に、発生源近くの濃度とそれ以外の地域で大きな濃度差がみられた。この理由のひとつとして考えられるのは、ニトロベンゼンが、放出直後に大気中の活性種と反応して分解あるいは他の化合物に変化してしまう場合である。しかし、Atkinson等は¹⁴⁾、ニトロベンゼンの大気中の反応性を調べているが、それによると、ニトロベンゼンは、ヒドロキシラジカルの存在下で90日間、またオゾンの存在下では、2年以上安定であるという結論を得ており、直ちに反応するとは考えにくい。したがって、この濃度差は、単にサンプリングの時期の主風向が北西であるため、発生源の風上側や東側ではニトロベンゼンが移流しなかったためではないかと考えられる。また、p-クロロニトロベンゼンについては、地点によって、顕著な差はみられず、他の芳香族ニトロ化合物については、いずれも検出限度以下であった。なお、環境中のニトロベンゼンの測定値を健康影響の面から評価すると、測定された最高濃度でも230 ng/m³程度であり、作業環境の規制値5mg/m³に比べ非常に低く、特に問題となる濃度とはいえない。しかし、長期的な暴露による影響がわかっていない以上、常にその濃度を把握する必要があるものと考えられる。また、環境汚染の面からみると代表的な人為的汚染物質であるベンゼン、トルエン、キシレン（BTX）類の北九州地域における濃度がppbレベルであるのに比べ、ニトロベンゼン、p-クロロニトロベンゼンはpptレベルではあるが、BTX類の大気中の寿命がせいぜい数日程度であるのに対して¹⁵⁾これらは前述したように残留性があるため環境中に蓄積する可能性もあり、この面からも継続的な調査が必要である。

3-4 結論

環境大気中での濃度がほとんど把握されていない芳香族ニトロ化合物について、大気試料をTenax-TA管に捕集後、試料の加熱脱着を行い、GC/MS-SIM法で定量を行う分析法を開発し、それを用いて、北九州市内におけるこれらの化合物の濃度を測定した。その結果は次のように要約することができる。

- 1) 大気中の芳香族ニトロ化合物の分析法を開発した。これは、Tenax-TA管に捕集、加熱脱着、コールドトラップ、GC/MS-SIMで分析する方法であり、検出限度は30 L大気試料を捕集した場合、 0.7ng/m^3 であった。
- 2) ニトロベンゼンは採取したすべての試料から検出され、化学工場周辺、道路近傍などで高濃度で検出された。
- 3) p-クロロニトロベンゼンはほとんどの測定点から検出されたが、検出された濃度レベルに関しては、特に採取地点による差はみられなかった。

参考文献

- 1) 後藤 稔、池田正之、原一郎、産業中毒便覧増補版、医歯薬出版株式会社、1304(1981).
- 2) 9285の化学商品、化学工業日報社編、p558-559(1985).
- 3) 高原康光、早川友邦、岐阜県公害研究所年報、p41-46(1984).
- 4) C.M.White ed.:Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,Huethig,p169-171 (1985).
- 5) S.K.Dangwak,B.M.Jethani,Am.Ind.Hyg.Assoc.J.,41,847-850(1980).
- 6) 沖典男、吉岡昌徳、奥野年秀、環境庁環境保健部保健調査室、昭和60年度化学物質分析法開発調査報告書、p220-227(1985).
- 7) 川田邦明、植村達夫、貴船育英、富永泰子、及川紀久雄、分析化学、31、453-457(1982).
- 8) T.Tanaka.,J.Chromatogra.,153,7(1978).
- 9) 鈴木茂、分析化学、37、524-529(1988).
- 10) K.J.Krost,E.D.Pellizzari,S.G.Walburn,S.A.Hubbard,Anal.Chem.,54,810-817(1982).
- 11) R.H.Brown,C.J.Purnell,J.Chromatogra.,178,79-90(1979).
- 12) G.Bertoni,F.Bruner,A.Liberti,J.Chromatogr.,203,263-270(1981).
- 13) R.Sydor,D.J.Pietrzyk,Anal.Chem.,50,1842-1847(1981).
- 14) R.Atkinson,E.C.Tuazon,T.J.Wallington,S.M.Aschmann,J.Arey,M.A.Winer.,J.N.Pitts Jr,Env.Sci.Technol.,21,64-72(1987).
- 15) T.E.Graedel ed.Chemical Compounds in the Atmosphere,AcademicPress,p106-121 (1978).

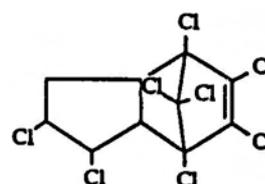
第4章 クロルデン類の分析

4-1 序論

白蟻駆除剤として長期間、使用されてきたクロルデン類は発がん性があり、残留性、蓄積性があることから、わが国では昭和61年に特定化学物質に指定され、昭和62年以降の使用が禁止された¹⁻²⁾。しかし環境庁によるGC-MSモニタリング調査によると、クロルデン類は底質、魚貝類より検出されており未だに広く環境を汚染していることが報告されている³⁻⁴⁾。クロルデン類が合成されたのは1940年代であり、ヘキサクロロシクロペンタジエンとシクロペンタジエンのディールスアルダー反応による生成物を塩素化することで製造する。そのため、クロルデン類は数多くの異性体と反応副生成物からなる混合物であり、工業用クロルデン類には20種以上の化合物が含まれている。そのうち主成分としてはtrans-chlordane(24%)、cis-chlordane(19%)、heptachlor(10%)、nonachlor(7%)等がある。Fig.4-1にクロルデン類異性体の構造式を示したが、oxychlordaneはcis-chlordaneとtrans-chlordaneの生物代謝物として知られている。室内および環境大気におけるクロルデン類に関する調査研究例としては、いくつかある⁵⁻¹⁴⁾。鈴木らは¹³⁾神奈川県の大気及び白蟻駆除のためにテクニカルクロルデンを散布した家屋において、散布経過後の室内空気中に含まれるクロルデン類の調査を行っている。散布後、8年から9年を経過した家屋において、平均0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のクロルデン類が検出されたと報告している。さらに、この濃度は国連食料農業機関が定めた暫定摂取基準値(ADI、体重1kgあたり1日に0.5 μg)を越えるクロルデンを吸入していることになると試算している。これは、クロルデン類を散布した家屋においては、相当長期間にわたって、室内空気を監視していく必要性があり、そのためには簡便な分析法の開発が望まれる。すでに報告されているクロルデン類の分析法を整理すると、分析法の多くは、固体吸着剤に試料を捕集した後、溶媒抽出を行いGC-ECD分析する方法が一般的であった。また、鈴木¹⁵⁾らは、GCの充填剤であるov-17を充填した捕集管とキャピラリカラムを使用したマルチディメンショナルガスクロマトグラフィーとGC-MSを組み合わせた分析法を開発している。しかし、この方法は装置が複雑なうえに操作が煩雑であり、更に、捕集管の充填剤として、G

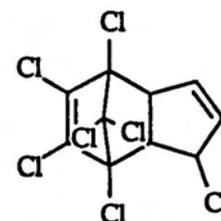
Chlordane

1,2,4,5,6,7,8,8-Octachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-indene



Heptachlor

1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene



Nonachlor

1,2,3,4,5,6,7,8,8-Nonachloro-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1H-indene

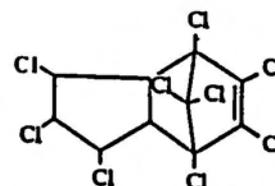


Fig.4-1 Structural formula of chlordane isomers.

C充填剤を使用しているために、捕集管を繰り返し使用する間に液相のブリーディングによって、分析カラムが汚染されるおそれもある。しかし本研究で使用するTenax-TA樹脂はブリーディングによって分析カラムを汚染することではなく、かつまた、本システムはクロルデン類のように低い蒸気圧を示す物質は大気中に共存物質が少なく有効であることが予想された。そこで2章で説明したシステム2（分析カラムとしてキャピラリカラムを用いたシステム）を使いクロルデン類の分析に応用したところ室内空気のみならず環境大気中のクロルデン類を高感度で定量できることがわかった。

4-2 実験

4-2-1 試薬

標準物質のヘプタクロル、オキシクロルデン、cis、trans-クロルデン、cis、trans-ノナクロルは和光純薬製、及び環境庁供与のものを用いた。各標準品の50mgを秤量し、それを50 mlのヘキサンに溶解し、それぞれの標準液（1mg/ml）を調製し、さらに、それをヘキサンで適宜、希釈して使用した。

4-2-2 試料の捕集

大気試料はダイアフラムポンプを使用して、1 L/minの流速で捕集管環境大気、室内空気共に約30 L吸引捕集した。試料採取後ステンレス棒のストッパーをつけて、分析まで冷蔵保存した。

4-2-3 加熱脱着条件及びGC/MS分析条件

分析時における加熱脱着の条件及び、GC-MSのモニタリングイオンを下記に示す。

加熱脱着温度：室温－300℃に3分間で昇温、280℃で20分間保持

GCカラム：HP社製 ULTRA 2

25mx0.32mm、膜厚0.52 μm

カラム温度：60℃ 1分間保持,60℃－150℃に昇温(30℃/分),150℃－280℃に

昇温(10°C/分) 5分保持

キャリアーガス： He 2ml/min

トータルフロー：40ml

イオン化法：電子衝撃法

セパレーター温度： 250°C

イオン源温度： 250°C

イオン化電圧： 70eV

イオン化電流： 300 μ A

・ モニタリングイオン

ヘプタクロルは271.810、273.810、オキシクロルダンは387.800、cis,trans-クロルダンは 370.828、372.828、cis、trans-ノナクロルは406.790、408.790にモニタリングイオンを設定した。検量線については、20pgから4ngまで直線性があるのを確認した。また検出限界 (S/N=5) は捕集量30Lとして、いずれの化合物も0.7ng/m³であった。

4-3 結果と考察

4-3-1 添加回収実験

クロルデン類6物質について、添加回収実験を行った。添加回収実験においては、標準試料を気化して適当な濃度の標準ガスをポリマーバッグ等に調製し、それを捕集管に接続後、吸引ポンプで吸引して対象試料の吸着を行い回収実験を行うことが理想的な方法である。しかし、本実験では分析対象物質の沸点が高く、ガス状態にするのが困難なため、添加回収実験は次の要領で行った。ガラスライニングステンレス管を三本接続する。先頭はTenax-TA管であり、二番目は石英ウールを詰めたもの、三番目はTenax-TA管である。まず、標準試料4ngを二番目のガラスライニングステンレス管に添加する。それを、約100°Cに加熱、気化させ汚染物除去のため一番目のTenax-TA管を通した実験室内空気を50-100L通気させ三番目のTenax管に標準試料を添加する。その際、室内空気を通気させた理由は、大気中には通常、窒素酸化物やオキシダントのような酸化性の汚染物が共存し、反応性の高い化合物は

サンプリング中に捕集管内でそれらにより分解される可能性もあり、それを確認するためである。なお添加した試料の加熱脱着は次の2種の方法で行った。試料添加した側から脱着する方法（Front Desorption：FD法）、その逆側から脱着する方法（Back desorption:BD法）である。FD法は高沸点成分の加熱脱着によく用いられる方法であるがその添加回収実験の結果をTable4-1に、また得られたSIMクロマトグラムをFig4-2に示した。測定値は回収率ではなく得られたピーク高さの平均と変動係数を示した。変動係数は概ね5%以下であった。また、Table4-2に本実験における保持時間の再現性について示したが、最大2秒程度の誤差であった。本測定結果から次のことが考えられた。本加熱脱着システムでは、キャリアガスは脱着時には20-30ml/minの速度で分析カラム内を通気する。その際GCのカラム温度は室温に保たれているが脱着されたクロルデン類は常温でもカラム先端に保持されたままであり、コールドトラップする必要がないことがわかった。また、以上のデータから本方法により再現性のあるクロルデン類の定量が可能であることがわかった

4-3-2 ピーク面積の比較

本実験で、加熱脱着を行った成分は理想的には、すべてカラム内に導入される。それは通常のシリンジ注入に比べて、加熱脱着の方がピーク面積が大きくなることを示唆している。本実験で行った添加回収実験の結果を同一濃度の標準試料を使ってスプリットレス法（Grab法：通常のシリンジによる注入法）及び、FD、BD法の結果と比較したのが、Table4-3である。この結果は、スプリットレス法で得られたピーク面積に対する倍数で現している。まず、スプリットレス法で注入した標準試料のピーク面積と比較してみると、逆脱着した方が2.5から3.2倍の値となった。この結果はスプリットレス法で起こる高沸点化合物のディスクリミネーションが起らないことを示している。言い替えると、本方法の方が通常の注入方法と比較して検出感度が約3倍に上昇することになる。田中¹⁷⁾はn-ヘキサン、ベンゼン、n-ヘプタンおよびトルエンについてコールドトラップ法を用いて種々の導入法のピーク面積の比較を行っているが、通常のシリンジ注入に比べ加熱脱着の方がピーク面積が小さくなった報告している。これは脱着時間が2分と短いために脱着された試料がすべてカラム内に導入

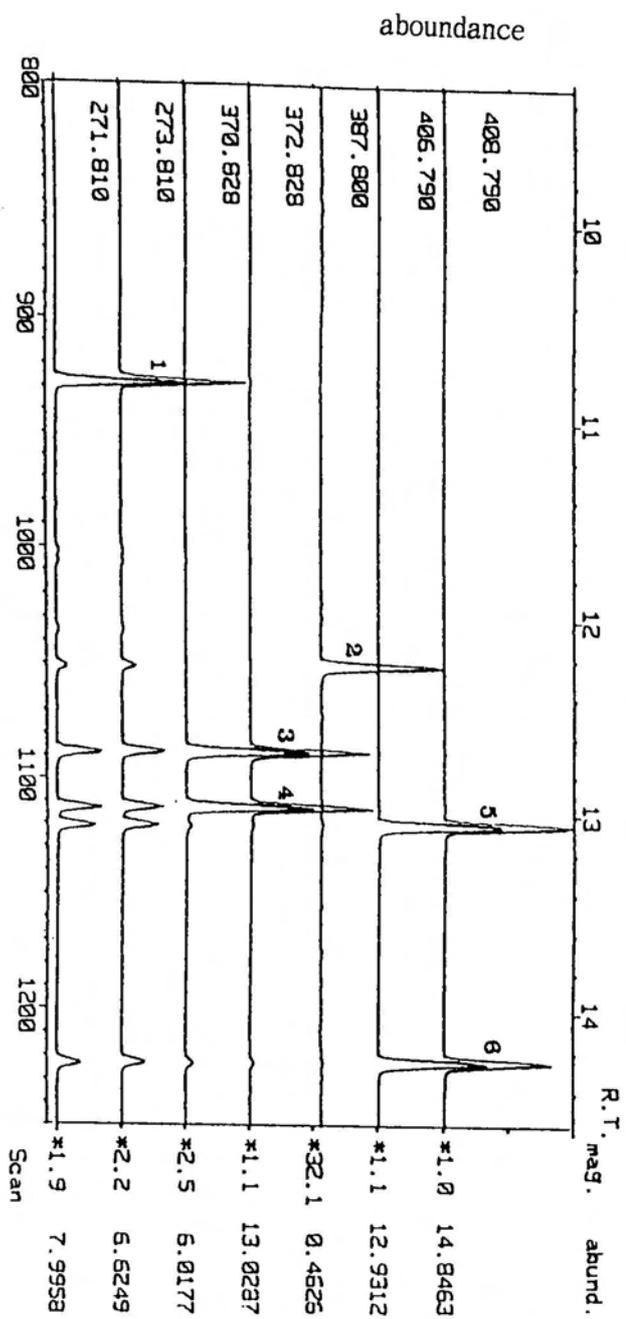


Fig.4-2 SIM chromatogram of chlordane standard mixtures obtained by thermal desorption
 1.heptachlor;2.oxychlordane;3.trans-chlordane;4.cis-chlordane;5.trans-chlordane;
 6.cis-nonachlor. R..T.=retention time;mag:magnification

Table 4-1 Reproducibility of peak area obtained by the thermal desorption method. The amount added was 4ng each. (n=5)

compound	peak area	R.S.D.(%)
heptachlor	1.69	3.7
oxychlordane	0.54	1.1
trans-chlordane	2.17	5.1
cis-chlordane	2.25	4.8
trans-nonachlor	2.70	4.0
cis-nonachlor	2.23	4.5

Table 4-2 Reproducibility of retention time by the thermal desorption method. (unit:second,n=5)

compound	syringe injection	thermal desorption
heptachlor	816±0.5	821±0.9
oxychlordane	912±0.5	916±0.1
trans-chlordane	940±0.7	945±0.8
cis-chlordane	959±0.5	964±1.0
trans-nonachlor	964±0.6	968±1.0
cis-nonachlor	1042±0.45	1027±1.1

Table 4-3 Comparison of peak area with the thermal desorption method. (n=5)

compound	BD method	FD method	BD/FD
heptachlor	nd	2.5	---
oxychlordane	1.7	2.4	0.71
trans-chlordane	2.3	3.2	0.72
cis-chlordane	2.3	3.1	0.74
trans-nonachlor	2.1	3.2	0.65
cis-nonachlor	2.1	3.2	0.67

されていなかった為ではないかと考えられる。また、順方向からの加熱脱着については回収率の高いものでも約80%であり、特に、ヘプタクロルでは18%程度と小さな値となった。これはヘプタクロルはその構造に二重構造を2個もつことから、キャリアーガス内に含まれる微量な酸素により、加熱脱着時に捕集管内で分解を受けているのではないかとと思われる。そこで、分解生成物を確認するために100ngのヘプタクロルをTenax管に添加し、加熱脱着されてくる成分のGC-MS分析を行い、イオンクロマトグラムを得ようとしたが分解物に起因するスペクトルは、なんら得られなかった。Tenaxからの加熱脱着時における有機塩素系化合物の反応についてはWalling¹⁸⁾らの研究例がある。彼らは、ブランクを除去したTenax管にトリエチレン、テトラエチレンを添加し加熱脱着による回収を試みたところ、おおよそ20%しか回収されずほとんど捕集管内で分解されたと述べている。しかし、本システムによるヘプタクロルの回収実験の結果によるとFD法では良好な結果を得ていることから、50-100L程度の通気量では、クロルデン類は捕集管先端部分でとどまっておき、分解することなしに速やかに脱着されてくるものと考えられる。

4-3-3 加熱脱着時間の測定

回収実験の脱着時間は20分間で行ったが、Tenax管からの正確な脱着時間を求めるために次の実験を行った。標準試料をTenax管に添加し、脱着温度を300°Cにセットする。GCのオープン温度を280°Cに維持したまま、2個のストップバルブを閉じてBD法及びFD法で加熱脱着実験を行いその時に流出してくる標準試料の脱着時間を測定した。BD法で得られたSIMクロマトグラムをFig.4-3に示した。測定したクロルデン類のうち、最も蒸気圧の低い物質であるcis-ノナクロルの溶出時間は18分であった。これは捕集管内をクロルデン類が通過する時間であり、脱着時間と等しいとみなされるので、BD法では脱着温度300°Cでクロルデン類が全て回収されるには約18分かかるものと推定された。一方、FD法では溶出時間が約10分であった。前述した様に、ヘプタクロルの分解もFD法では起こらないことからクロルデン類のような高沸点成分の脱着においてFD法が有利であることが推察される。

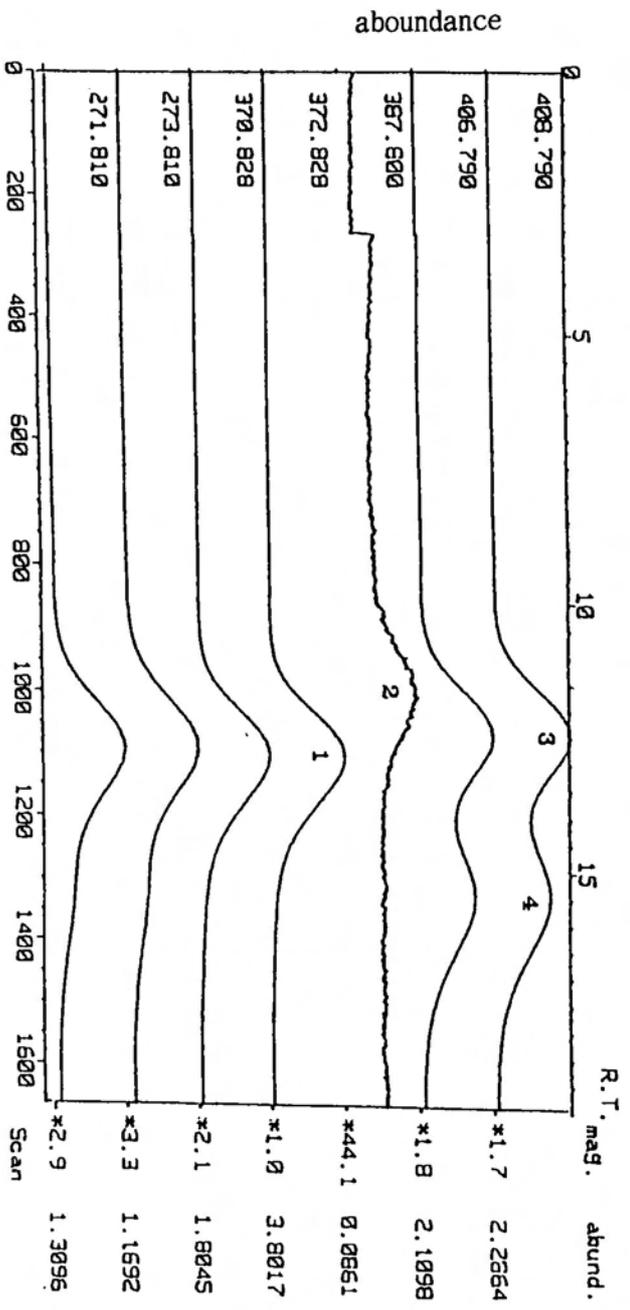


Fig-4-3 Elution peak of chlordane and standard mixtures from Tenax-TA tube by thermal desorption
 1.heptachlor;2.oxychlordane;3.trans-chlordane;4.cis-chlordane;5.trans-chlordane;
 6.cis-nonachlor. R..T.=retention time;mag:magnification

4-3-4 破過容量測定結果

気固採取法で、試料をサンプリングする際にまず考慮することは、分析対象化合物の破過容量である。正確な破過容量を測定するためには、対象化合物の環境濃度レベルの標準ガスを調製しそれを捕集管に通気させ捕集管の出口に対象化合物が漏出してきた点を破過点と考え、それまでの通気量を測定すればよい。しかし、この方法では、高沸点成分の測定に膨大な時間を要するうえにこれらのガス化が困難なこともあり、あまり適切な方法とはいえない。そこで、これらの化合物の破過容量を推定する方法として、ガスクロマトグラフを使用する方法がある。すなわち捕集管あるいは、捕集剤を充填したガラスカラムを分離カラムとして対象化合物を注入し保持容量とカラム温度の関係から常温付近での破過容量を求める方法である。本実験でもこの方法を用いて破過容量を求めようとしたが、クロルデン類の沸点が高いため、カラム温度が300℃でもピークの形状が明確でなかった。そこで本実験で行ったBD法を用いて V_r の推定を行った。すなわち、加熱脱着の温度を200℃から340℃まで変化させ、GCオープンを280℃に保ち、各温度での V_r を求めた。ここでは、加熱炉の温度が300℃まで上昇する時間及び、trans-ノナクロルのキャピラリカラムにおける保持時間が誤差要因となるので炉の温度を300℃一定で脱着を行い、更にtrans-ノナクロルの280℃における保持時間を差し引いて V_r を求めた。更に、 V_r は次式により圧力補正を行った。

$$V_r/V_{r0} = (2(P_i/P_o)^3 - 1) / 3(P_i/P_o)^2 - 1$$

上式においてカラムの入り口圧を P_i 出口圧を P_o 、保持容量 V_r 、圧力による補正保持容量を V_{r0} とする。上式を用い、圧力補正を行い、捕集管内を通気する物質の保持容量を求めた。補正保持容量の対数値とカラム温度（絶対温度）の逆数をグラフ上にプロットし、常温付近の保持容量を求めた結果、一時回帰式 $\log V_r = -3.41 + 1.96 \times (1/T)$ が得られた。これより、常温付近（20℃）の保持容量（破過容量）を求めると、約1.5m³となった。また、本実験において捕集管は一種のGCカラムとみなせるので、理論段数を計算した。Pankowらの作製した加熱脱着システムの理論段数と比較したのが、Table4-4である。Pankowらのシステムの理

Table 4-4 Comparison of chromatographic parameters between Pankow's System and this work

compound	vapor pressure (mmHg)	T (°C)	N	HETP
<u>Pankow's system</u>				
fluorantene	---	250	2.7	2.0
pyrene	---	250	3.7	1.5
dieldrine	5x10 ⁻⁴	250	4.4	1.2
<u>this work</u>				
trans-Nonachlor	2.9x10 ⁻⁵	250	70.8	0.1

論段数は、本システムのそれより、20倍も小さな値であった。また、HETPも当然大きな値となった。これはPankowらの複雑な加熱脱着システムに比べ、簡便な我々のシステムの方が、脱着時のピークがシャープであり、脱離が容易であることを示している。

4-4 実環境試料への応用

本方法を用いて、室内空気及び環境大気の分析を行った。室内空気はクロルデン類を散布後、数年経過した家屋の居間で試料採取した。また、屋外空気は北九州市内環境大気を採取して分析を行った。Fig.4-4に室内空気と環境大気のSIMクロマトグラムを示した。また定量結果をFig.4-5に示した。クロルデン類の生物性代謝物のオキシクロルデンを除くクロルデン異性体がいずれの試料からも検出された。環境大気と室内環境から検出されたクロルデン類は、白蟻駆除剤として使用してきた工業用のクロルデン類のピークのパターンに酷似していた。例えばFig4-4のpeak6と7は全ての試料で検出されたがこれは工業用クロルデン類に含まれる異性体である。この測定結果より環境大気を広範に汚染しているクロルデン類が過去に散布された白蟻駆除剤由来であることがわかった。

日本国内で使用されてきたクロルデン類のおおよその組成比は緒言でも述べたようにヘプ

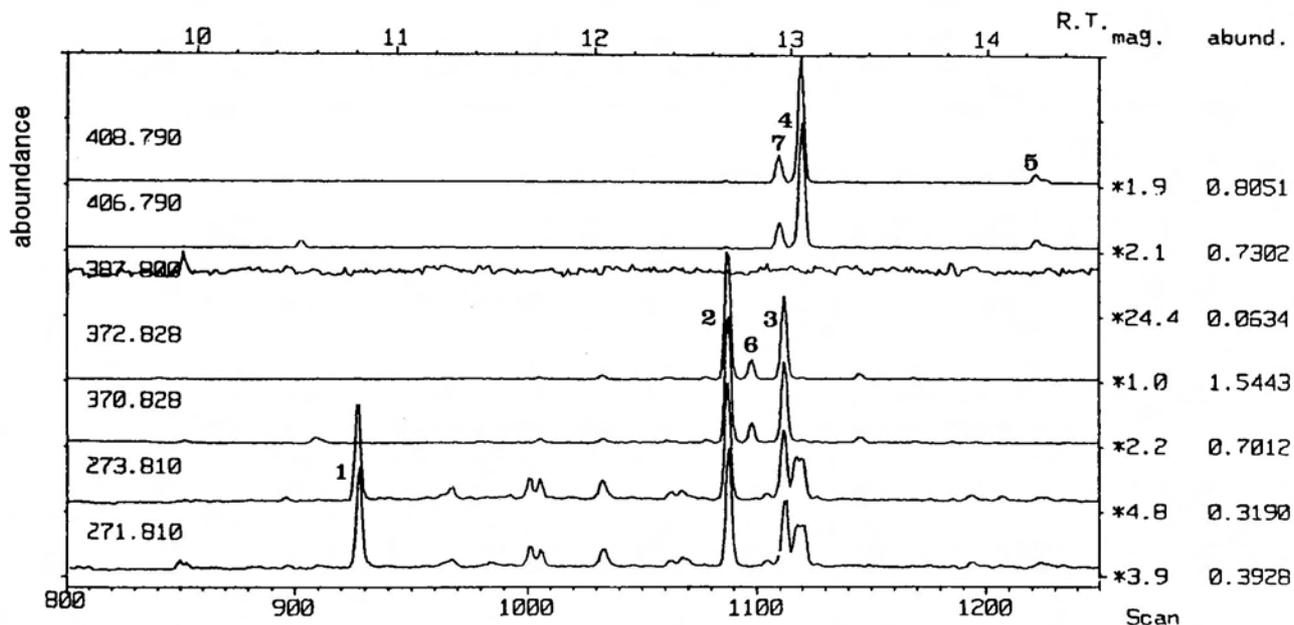
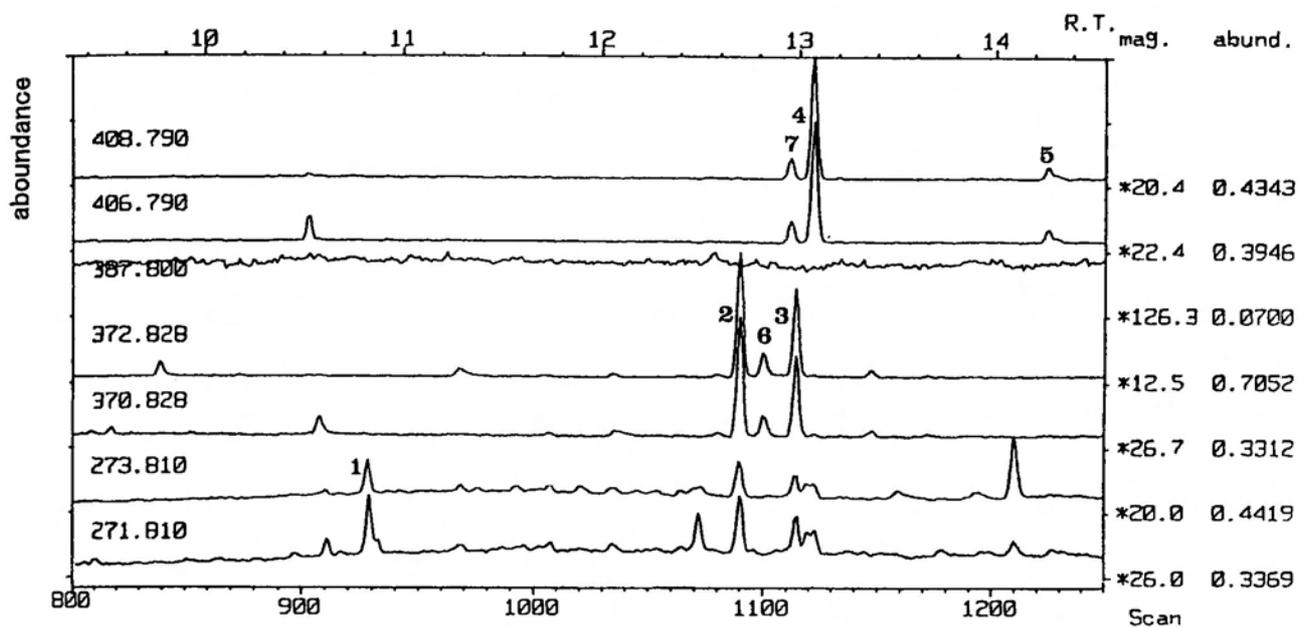


Fig.4-4 SIM chromatogram of indoor air sample (house 2) and ambient air sample in Kitakyushu city.
 1.heptachlor;2.oxychlordane;3.trans-chlordane;4.cis-chlordane;
 5.trans-chlordane;6.cis-nonachlor.
 R..T.=retention time;mag:magnification

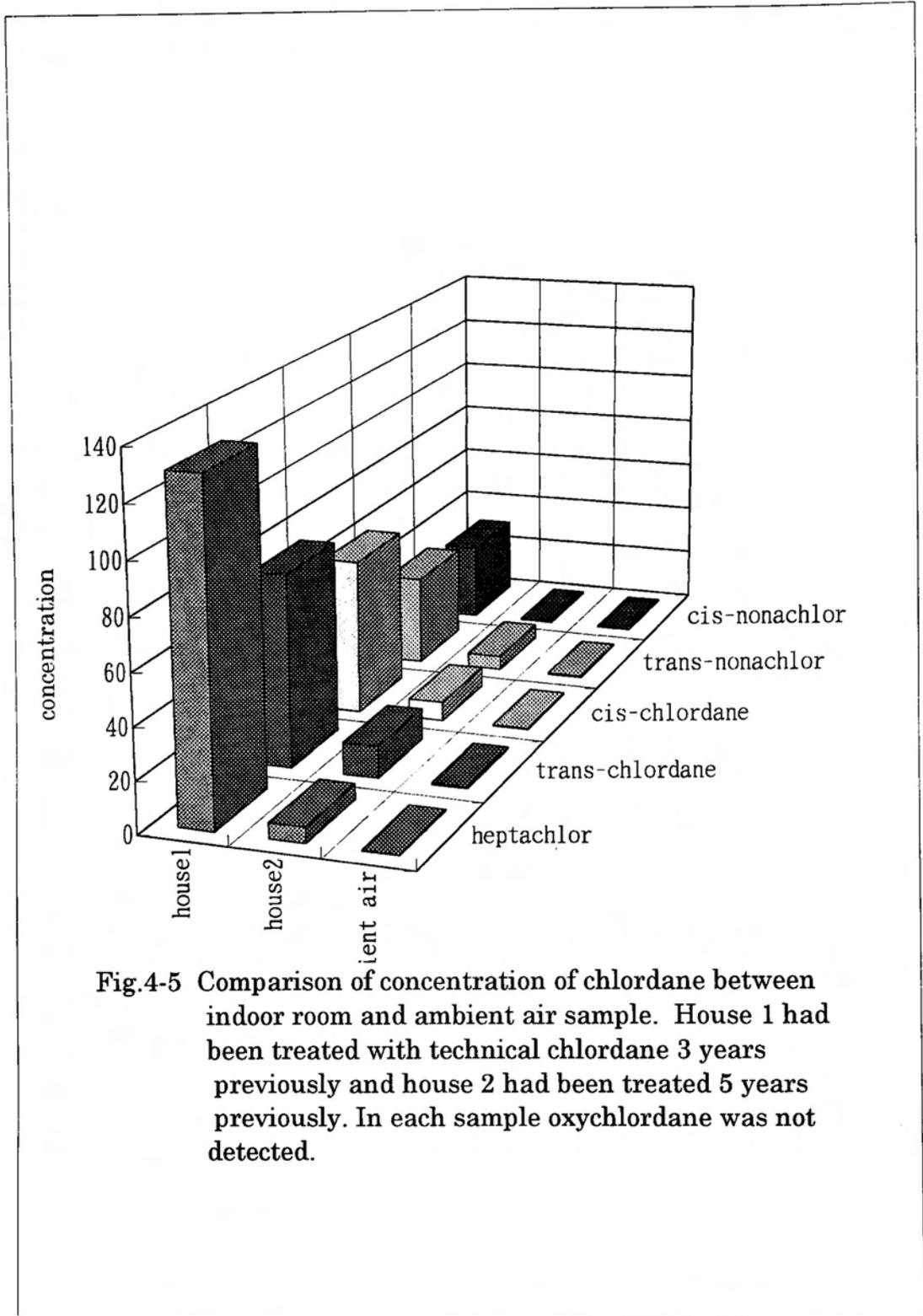


Fig. 4-5 Comparison of concentration of chlordane between indoor room and ambient air sample. House 1 had been treated with technical chlordane 3 years previously and house 2 had been treated 5 years previously. In each sample oxychlordane was not detected.

タクロルは11-17%、cis-クロルダンは21-32%、trans-クロルダンは32-40%、cis-ノナクロルは2-10%、trans-ノナクロルは15-20%であり、検出されたクロルデン類はこの組成に類似していた。Table4-4のHouse1はクロルデン類を散布してから3年を経過していたが、その測定値の総量は屋外環境の空気と比較して200倍以上であり、未だに室内環境に残留していることが示唆された。

4-5 結論

1) 白蟻駆除剤として使用されていたクロルデン類は本システムにより、簡便にかつ高感度で分析できることがわかった。またクロルデン類のように蒸気圧の低い物質の分析に関してはクロマトグラム上で共存物質の影響を受けにくく、本システムのような気固採取加熱脱着法は低沸点成分よりもむしろ高沸点成分の分析に有効であることがわかった。さらに加熱脱着時に脱着成分のコールドトラップのため冷媒を使う必要もなくランニングコストのてんからみても高沸点物質の分析に適しているものと考えられる。

2) 本システムでは脱着時に脱着圧力が上昇するが、その効果により既存の類似法に比べ溶出する成分のピーク幅が狭く脱着時間が短くなることがわかった。このことはより高圧の脱着方法をとれば蒸気圧の低い成分を容易に分析することを示している。

3) 本システムを使用して過去にクロルデン類を散布した家屋の室内空気を分析したところ、散布後5年を経過した家屋でも合計で約30ng/m³のクロルデン類が検出されその強い残留性が確認された。またこの濃度は環境大気の数百倍にもなることがわかった。

参考文献

- 1) IARC, 20, 42(1979).
- 2) J.M.Livingstone, C.R.Jones, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 27, 406(1981).
- 3) C.G.Wright, R.B.Leidy, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 28, 617(1982).
- 4) F.Jitunari, F.Asakawa, T.Nakajima, Y.Manabe, A.Gotoh, Nihon Koeisi, 34, 302(1987).
- 5) D.J.Anderson, R.A.Hites, Environ. Sci. Technol., 22, 717(1988).
- 6) 鈴木茂、永野敏、佐藤静夫、大気汚染学会誌, 25, 123(1990).
- 7) 槌田博、花井義道、加藤龍夫、大気汚染学会誌, 25, 133(1990).
- 8) T.F.Bidleman and C.E.Olney, Science, 183, 516(1974).
- 9) E.Atlas and C.S.Giam, Science, 211, 163(1981).
- 10) 鈴木茂、分析化学, 37, 524(1988).
- 11) 田中敏夫、大気汚染学会誌, 21, 305(1981).
- 12) 川田邦明、植村達夫、貴船育英、富永康子、及川紀久雄、分析化学、31、453 (1982).
- 13) T.Tanaka, J.Chromatogr., 153, 7(1978).
- 14) K.J.Krost, E.D.Pellizzari, Anal. Chem., 54, 810(1982).
- 15) R.H.Brown, C.J.Purnell, J Chromatogr, 178, 79(1979).
- 16) 田中敏夫、大気汚染学会誌, 21, 305(1986).
- 17) J.F.Walling, J.E.Bumgarner, D.J.Driscoll, C.M.Morris, A.E.Rilley, L.H.Wright, Atmos. Environ., 20, 51(1983).
- 18) J.F.Pankow, T.J.Kristensen, Anal Chem., 55, 2187(1983).

第5章 大気中の有機塩素系農薬の日変動

5-1 序論

前章で述べたクロルデン類以外にもヘキサクロシクロヘキサン(HCH)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)そしてDDT類等の有機塩素系農薬はその優れた性質のため長期間に渡って使用されてきたが、残留性及び毒性が問題となり日本を始め先進各国では1970年代から80年代にかけて、その使用及び製造が禁止された。しかし、これらは未だに広く環境中から検出されている。環境庁のGC/MSモニタリング調査によれば、これらの化合物は現在でも水質、底質、あるいは魚貝類、鳥類から検出されており、環境汚染だけではなく生物濃縮の問題も引き起こしている¹⁾。大気環境ではこれらの物質による汚染は地球レベルで進行しており、極点付近でも検出されていることから、長距離輸送、湿性および乾性沈着のメカニズムの解明に関心が集まっている²⁻¹⁵⁾。一般に有機塩素系農薬の大気中の存在状態はガス状態、あるいは粉塵に吸着した状態で存在しており、これらの状態は気温、湿度などの気象状況で変動すると考えられている。しかし、これらの濃度が都市環境大気の中でどのような変動を示しているのかを調査した例はほとんどない。このような有機塩素系農薬による大気汚染の実態を把握するためにはその濃度を日変動、季節変動も含めて理解する必要がある。これらの物質の捕集及び分析に広く用いられているのは、ハイボリュームエアサンプラーとポリウレタンフォームプラグ(PUF)を組み合わせた二段式の採取方法である。この方法が考案されたのは粒子状とガス状の分配について研究者の興味が集まっていたうえに、環境大気中では pg/m^3 レベルの濃度しかないこれらの物質を分析するためには、試料を大量に採取することが必要となるからである。しかし、この方法は、試料の採取並びに定量のための前処理が煩雑であり、使用するPUFの精製にも多くの時間と労力が必要であり、数多くの試料を連続して採取、分析する事は限られたマンパワーでは非常に困難なことであり、日変動を追跡して行くことは、大変な作業となる。さらに、この方法では有機塩素系農薬のうちクロルデンを始めとしてHCB、HCH、*p,p'*-DDE等の蒸気圧が高いものは、PUFに対する破過容量が小さく、捕集効率に問題があった^{5,9)}。特に、夏期の気温の高い時期では捕集効率は低下

することが予想された。一方、大気中の有機塩素系農薬のうちHCB、HCHs、クロルデン類等は常温ではその98%以上がガス状態で存在することが報告されており¹⁶⁻¹⁷⁾いわばほとんどガス状態であることを考えると、これらの大気中での挙動を解明するためには、粉塵中の濃度は無視して考えて良い。Tenax-TAは環境大気中のガス状で存在するクロルデン類及びHCB、HCH、p,p'-DDEに対して優れた捕集能を持ち、さらに本システムを使えばこれらの分析が容易であることを考慮して、これらの物質を分析対象として連続的な採取及び分析を行い、その測定値が気象要素との関連でどのように変動するかを検討した。

5-2 実験

5-2-1 試料の捕集

試料の捕集は1992年の10月、11月の秋期と1993年の2月の冬季に行った。捕集は午前10時に開始し翌日10時まで24時間採取を1サイクルとして連続採取を行った。捕集地点は北九州市戸畑区環境衛生研究所の屋上であった。試料はTenax-TAを充填した捕集管をダイヤフラムポンプに接続し、約0.5 L/minの流速で試料ガスを通気させ、0.5から1m³程度吸引捕集した。捕集後、ステンレス製のスットパーをつけて、分析まで冷蔵保存した。なお、捕集管には大気試料を吸引する前にHCB-C¹³ (10ppm/ μ l) を1 μ l添加し、それを回収率の確認並びに内部標準として使用した。加熱脱着法の詳細は前章で述べたとおりであり、脱着温度は300℃で、脱着時間は20分間であった。また、分析カラムはULTRA2を使用した。膜厚0.52 μ mのカラムは試料によっては分離効率が悪いため、膜厚0.17 μ mのものを使用した。モニタリングイオンは次の様に設定した。HCBは283.800、285.800、HCB-C¹³は289.800、291.800、 α -HCH (HCH) は216.900、218.900、220.900、ヘプタクロル (HCR) は271.810、271.830、HCBは283.800、シス-クロルダン (CC)、トランス-クロルダン (TC) は372.800、374.800、シス-ノナクロル (CN)、トランス-ノナクロル (TN) は406.700、408.700、p,p'-DDE (DDE) は372.800、374.800であった。また検出限界 (S/N=5) は捕集量1m³として、いずれの化合物も5pg/m³であった。

5-3 結果と考察

5-3-1 添加回収実験

Table 5-1に測定した対象化合物の回収実験の結果を示した。また、脱着実験で得られたSIMクロマトグラムをFig. 5-1に示す。Table 5-1の測定値は前章と同様に加熱脱着時のピーク面積の再現性と変動で表した。第4章での測定したクロルデン以外の有機塩素系農薬はHCB、HCH、DDEの順にそれぞれCV値は11、9、9% (n=5) であった。

5-3-2 対象化合物の同定

前章と同様に本実験でも、加熱脱着時にクライオフォーカスのテクニックは用いなかった。しかし前章では環境試料の採取量は30-100 Lの範囲内であったが、本実験では採取量は最大1m³であり、脱着した成分の保持時間が遅くなる傾向がみられた。そこで検出された物質の同定は内部標準のHCB-C¹³からの保持時間が一致するピークについて、モニターしたマスフラグメントイオンの比と標準物質のそれとを比較し、それをTable5-2に示す。いずれの化合物についても、比率は標準物質のそれとよく一致した。

5-3-3 環境大気中の有機塩素系化合物の濃度の評価

Fig 5-2に環境大気試料のSIMクロマトグラムを示す。Table 5-3に測定した有機塩素系農薬の濃度の平均値を示した。またTable 5-4には、北九州地域の測定値及び文献値から得られた都市地域と遠隔地の濃度を比較した。

クロルデン類

クロルデン類は、全ての試料から検出された。日本国内で白蟻駆除剤として使用されてきたTechnicalクロルデン類の組成は、概ねHCR11-17%,TC32-40%,CC21-32%,TN15-20%,CN2-10%の範囲となっている。測定したクロルデン類5物質についてその総量に対するそれぞれの化合物の比を、求めると次の値となる。まず秋期ではHCR27%、TC31%、CC24%、TN16%、CN2%であり、冬季ではHCR14%、TC38%、CC25%、TN20%、CN4%であり、

Table 5-1 Reproducibility of peak area obtained by the thermal desorption method.(n=5)

compound	peak area	R.S.D	TD/SI
HCB	60.5	11.4	2.9
HCR	19.8	8.8	2.8
TC	25.4	9.8	4.3
CC	22.8	8.3	4.0
TN	28.3	9.2	3.9
CN	29.5	10.8	4.6
DDE	48.3	8.7	5.8
HCH	27.0	8.9	5.3

*TD/SI:(peak area of thermal desorption)/(peak area of syringe injection)

Table5-2 Comparison of peak area ratio of two kinds of mass fragment ions between standard and sample. (n=5)

compound	m/z(a)	m/z(b)	peak ratio(a/b)	
			Standard	Sample
HCB	283.8	285.8	1.19±0.01	1.07±0.09
HCR	271.3	273.3	1.40±0.09	1.41±0.20
TC	372.8	374.8	1.05±0.04	1.07±0.07
CC	372.8	374.8	1.05±0.03	1.09±0.06
TN	406.7	408.7	0.88±0.22	0.91±0.03
CN	406.7	408.7	0.91±0.02	0.89±0.06
DDE	315.9	319.9	1.57±0.27	1.57±0.07
HCH	216.9	220.9	1.74±0.24	1.74±0.04

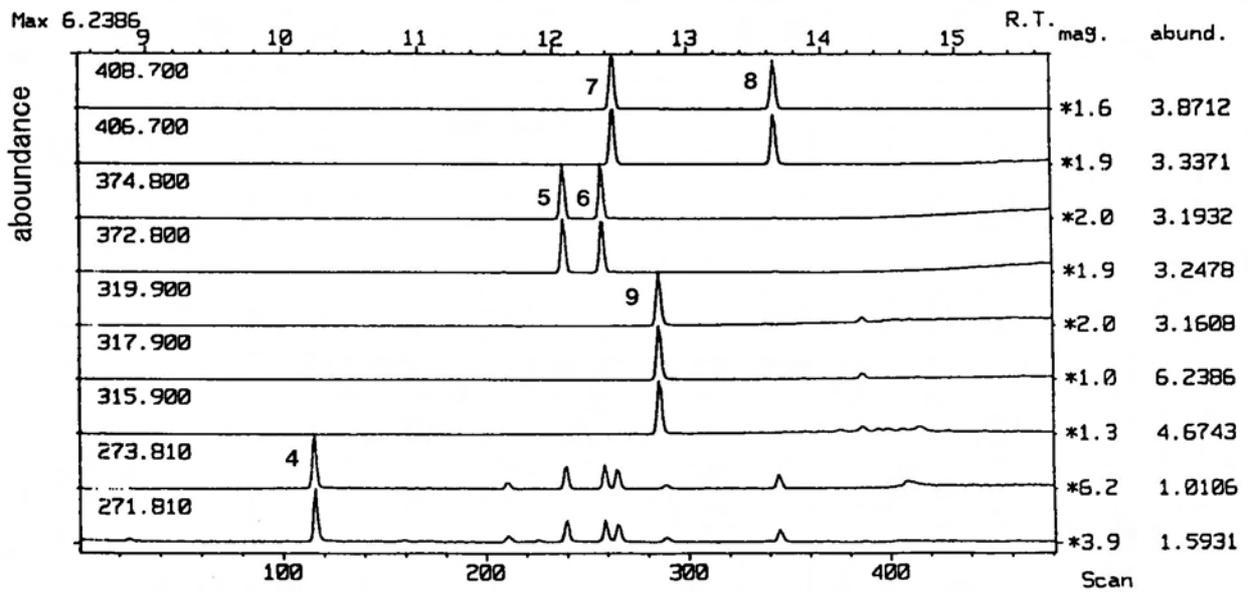
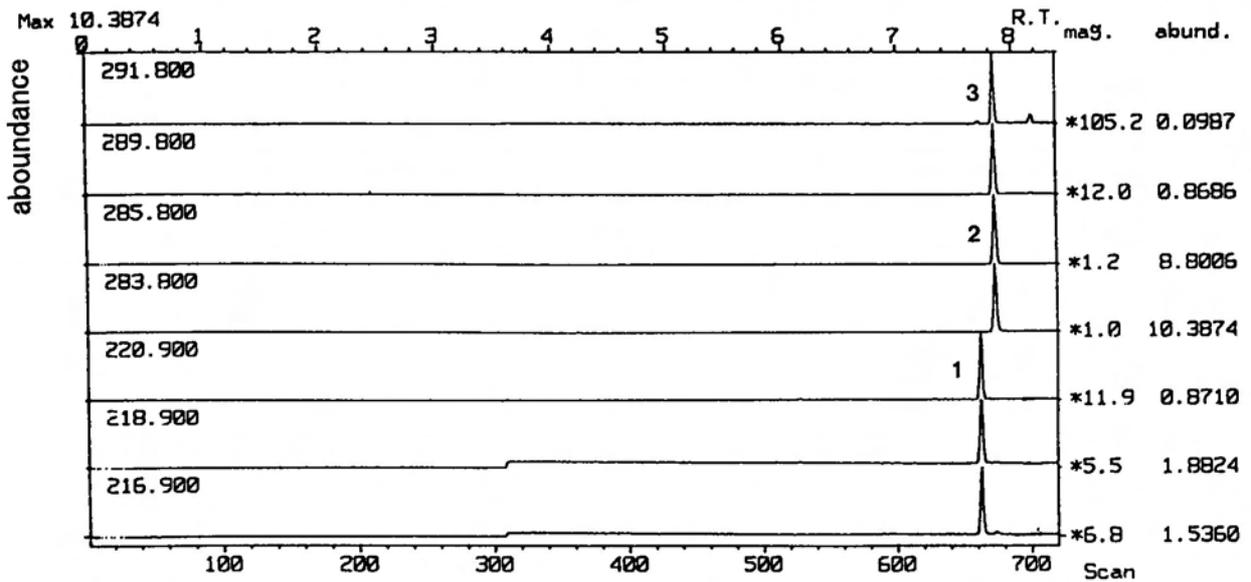


Fig.5-1 SIM chromatogram of organochlorine pesticides standard mixtures obtained by thermal desorption.

1.HCH;2.HCB;3.HCB-C¹³;4.HC;5.TC;6.CC;7.TN;8.CN;9.DDE.

R.T.=Retention Time in min;mag=magnification;abund=abundance

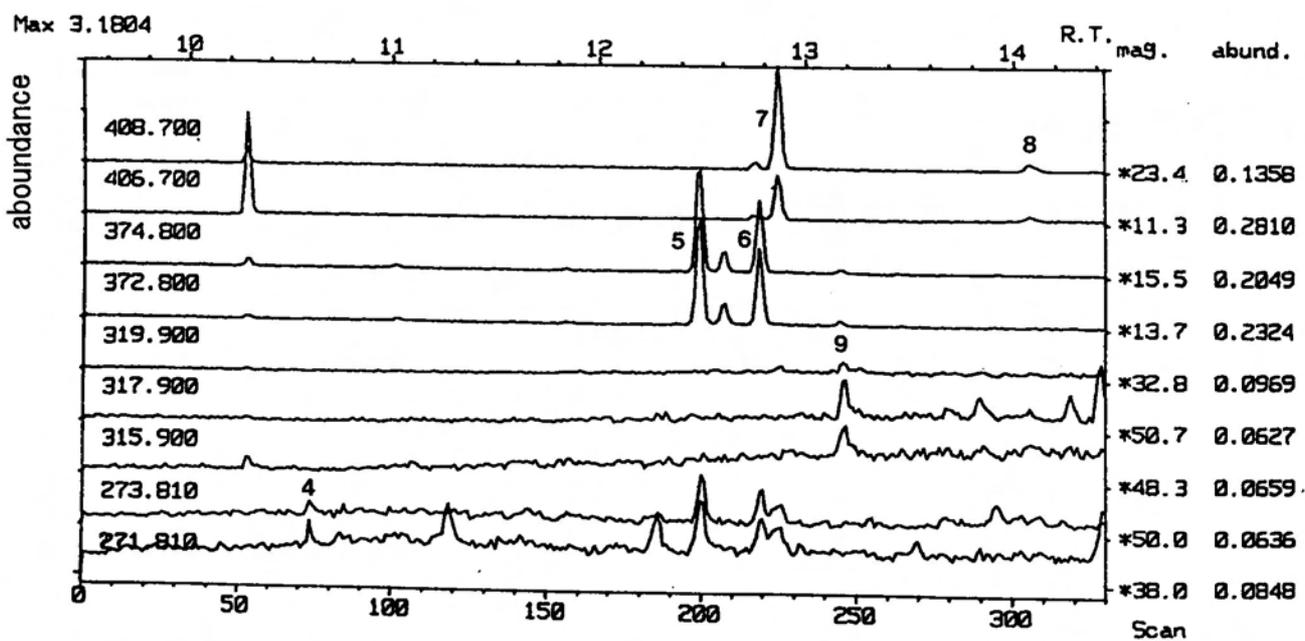
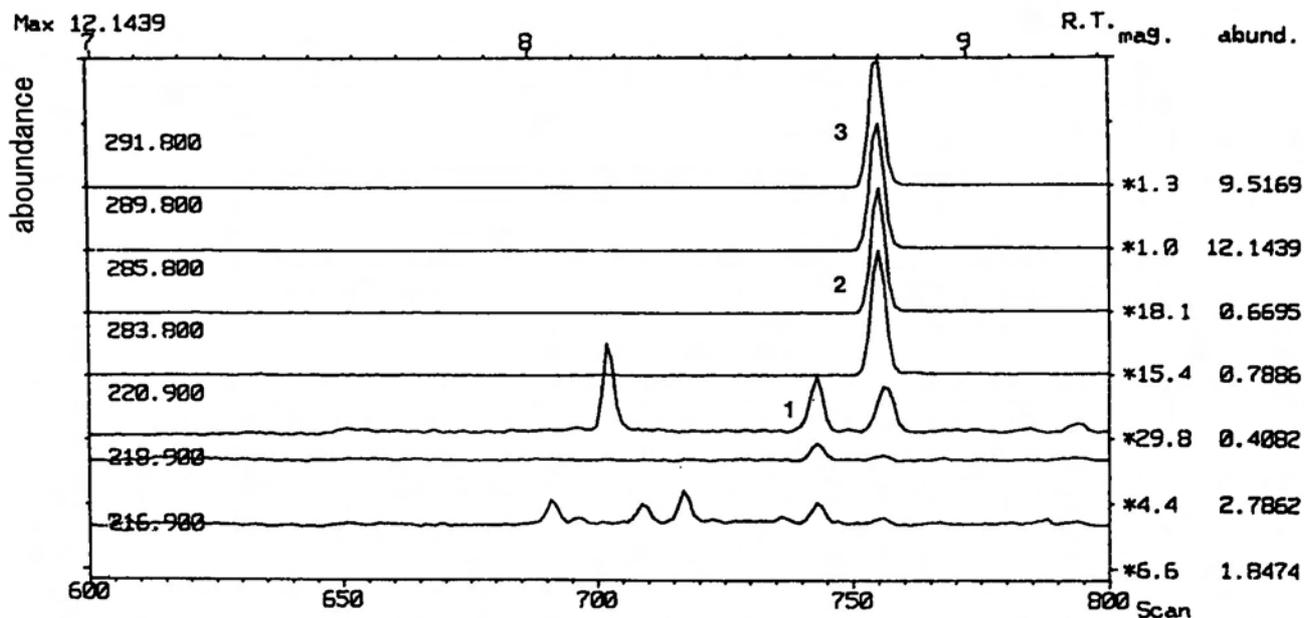


Fig.5-2 SIM chromatogram of organochlorine pesticides in the ambient air.
 1.HCH;2.HCB;3.HCB-C13;4.HC;5.TC;6.CC;7.TN;8.CN;9.DDE.
 R.T.=Retention Time in min;mag=magnification;abund=abundance

Table 5-3 Range and mean concentration of organochlorine pesticides in ambient air in Kitakyushu City.

compound	unit:pg/m ³ (autumn n=33, winter:n=7)			
	1992 autumn		1993 winter	
	mean	range	mean	range
HCB	206	67-440	190	124-486
HCR	169	8-407	27	nd-60
TC	196	19-570	76	15-175
CC	149	17-348	50	9-114
TN	99	16-245	39	14-84
CN	16	nd-41	8	nd-41
DDE	20	nd-51	36	nd-66
HCH	820	121-1920	244	139-502

Table 5-4 Range and mean concentration of organochlorine pesticides in ambient air of urban area and remote place. (unit:pg/m³)

Location	period	ref.no.	HCB	HCR	TC	CC	TN	CN	DDE	HCH
Kobe,Japan	1988	16			673	577	456	55	33	
Kawasaki,Japan	1986	20		400	200	200	200			
Stockholm	1983-85	24			2.9	2.3	1.8		3.4	>400
Columbia SC	1977-79	25	290		(1300)*				93	1100
Southern Ontario	1988-89	14	>54		14	14	11	0.32	53	145
PSCC Ice Island	1986-87	5	174		1.7	3.4	2.5	0.53	2.9	451
South China Sea	1989-90	9			24	15	7.8		17	810

*Arithmetic mean was calculated by authors. **TC and CC,includes TN in some cases.

ほぼTechnicalクロルデン類と同様の組成比を示した。また、秋期のデータではクロルデン類のなかで最も揮発性の高いHCRの割合が高く気温の高い時期にHCRの環境大気の揮散が進行するものと思われる。次に、クロルデン類の濃度について日本の他都市の測定された濃度と比較すると、HCR、TNは約1/2、TC、CCはほぼ同様の値であったが、神戸と比較するとTC、TN、CNとも1/3から1/5の濃度レベルであった。これはクロルデン類を散布した量の地域的な差、あるいは試料の採取時期が川崎、神戸ともに夏期を含む気温の高い時期であったため、家屋、あるいは地表面に残留しているクロルデン類の気化が進み、濃度が高くなったものと推定される。また、国外で測定されたクロルデン類の値と比較すると都市地域ではColumbia,SCと同様な濃度レベルにあったが、Stockholmの100倍以上の濃度レベルにある。これは、米国及び日本とSwedenの散布量の差が都市地域での濃度差に直接反映しているものと考えられる。日本でのクロルデン類の室内空気の調査では散布後8年経過した家屋でさえ、 $0.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高濃度のクロルデン類が検出されており、いまだに高濃度で室内空気に残留している²⁰⁾。そのために、環境大気への家屋からの汚染がいまだに進行している事が予想される。また極付近のPSCS ICE ILAND、五大湖周辺の濃度の100倍以上であり、このデータからもクロルデン類を大量に散布した都市環境大気でクロルデン類濃度が非常に高い事がわかる。日本の南部にあたるsouth china seaの測定値は本測定値に比べて、1/100程度であった。日本の環境大気における濃度が高濃度であっても、周辺環境大気に与える影響は比較的小さいのではないかと推定される。

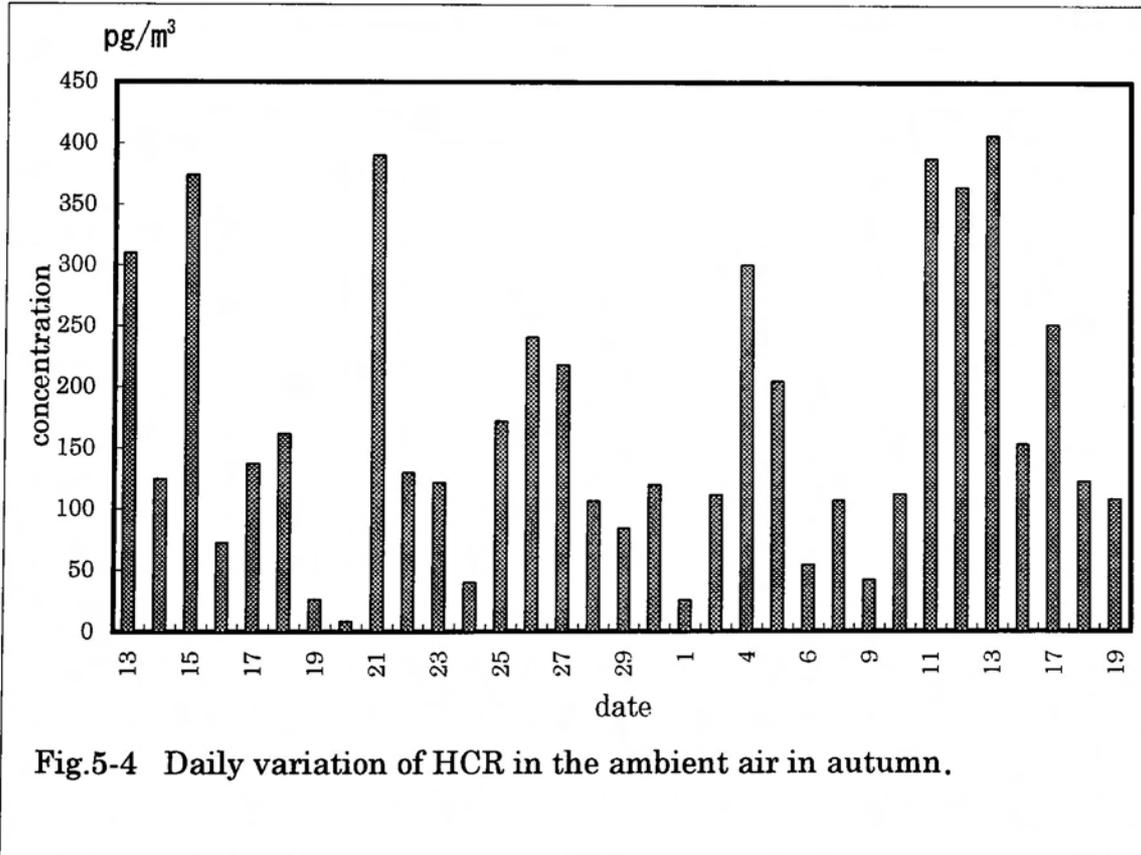
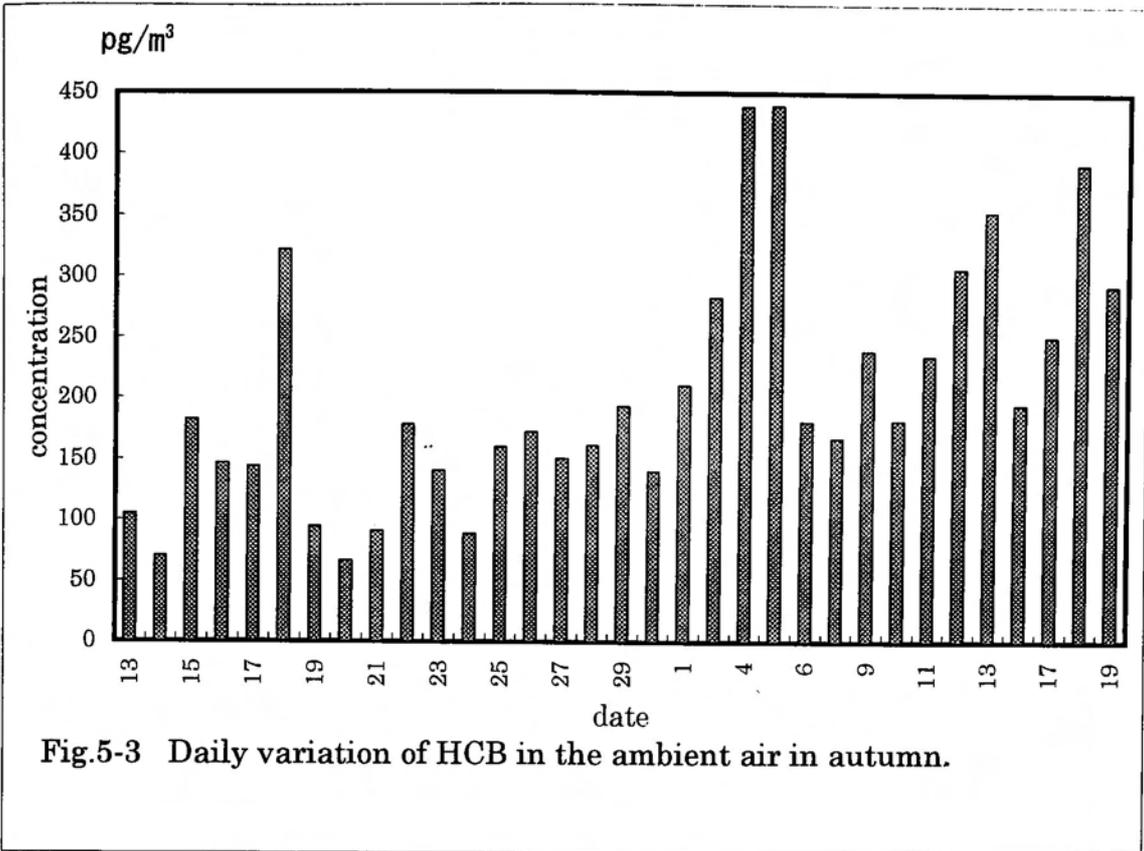
HCBに関しては、他の地域と大きな濃度差がみられず、極付近の測定値ともほぼ同様の値であった。これはHCBの大気中での寿命が長い事、また先進国では1970年代前半に既に製造及び使用が禁止されており新たに大気への移流 (input)が殆どないため、地球レベルでの濃度の均一化が進行しているのではないかと推定される。またp,p'-DDEに関してはクロルデン類の濃度差ほどの地域差は見られずせいぜい10倍程度の差であった。 α -HCHに関してはヨーロッパ、北米地域と比較して2倍から4倍程度の値となった。また南シナ海の濃度とほぼ同様の値を示した。東南アジアでは未だにHCH類が製造、使用されているとの報告もあり⁹⁾、この地域からの日本の環境大気への移流の影響も考えられる。

5-3-4 日変動

測定した化合物の日変動をFig.5-3から5-12に示す。秋期及び冬季の両期間において、いずれの有機塩素系化合物とも大きな日変動を示した。秋期に測定した有機塩素系農薬間の相関係数をTable5-5に示す。TechnicalクロルデンのうちTC,CC,TNの間で0.90以上の高い相関が得られたが、HCR、CNは相関が低かった。クロルデン類ではTC,CC,TNの3物質は蒸気圧などの物理的性質がほぼ同じであり、大気中での挙動が類似している事が分かった。この日変動については降雨、気温、風向、風速などの気象要素が影響すると考えられたので測定期間中のこれらの気象要素の濃度変動に対する影響を検討した。気象要素は基本的には試料採取地点の下関管区気象台の測定データを使用し、一部のデータは試料採取地点の研究所にある環境大気の常時監視システムの測定データを用いた。

5-3-5 風向および風速の影響

測定期間中の風速と風向と濃度の関係を、検討した。北九州地域は北部が日本海、南部に山間部がある複雑な地形であり、風速、風向が地形によって微妙に変化する。そこで本解析に使用した風向、風速データは試料採取した研究所の屋上に設置してある大気汚染物質の常時監視システムのデータを用いた。本システムでは風向、風速は時間平均値で表示されるので、採取時間にあわせて風速は測定値の平均値を計算した。また風向は風配図を作製し濃度変動との相関を調べた。その結果、風向に関しては特に傾向は認められなかった。しかし風速との間で測定した全ての化合物に関して明かな逆相関が認められた。風速と測定した濃度の対数値の関係をプロットしたものをFig.5-13からFig.5-20に示す。また風速と濃度との回帰式から得られた相関係数をTable5-6に示す。一般にFigで明らかのように、環境大気に残留する有機塩素系農薬は、風速による濃度の減少が起こり、高濃度現象は風の弱い日に出現することが分かった。



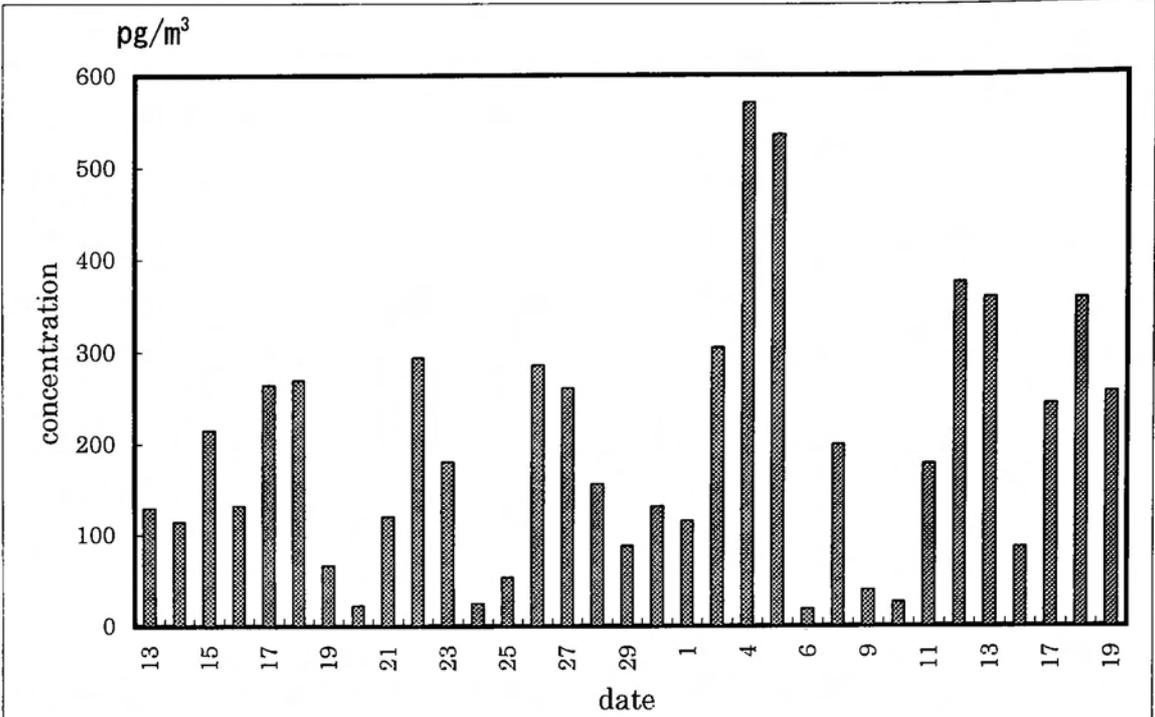


Fig.5-5 Daily variation of TC in the ambient air in autumn.

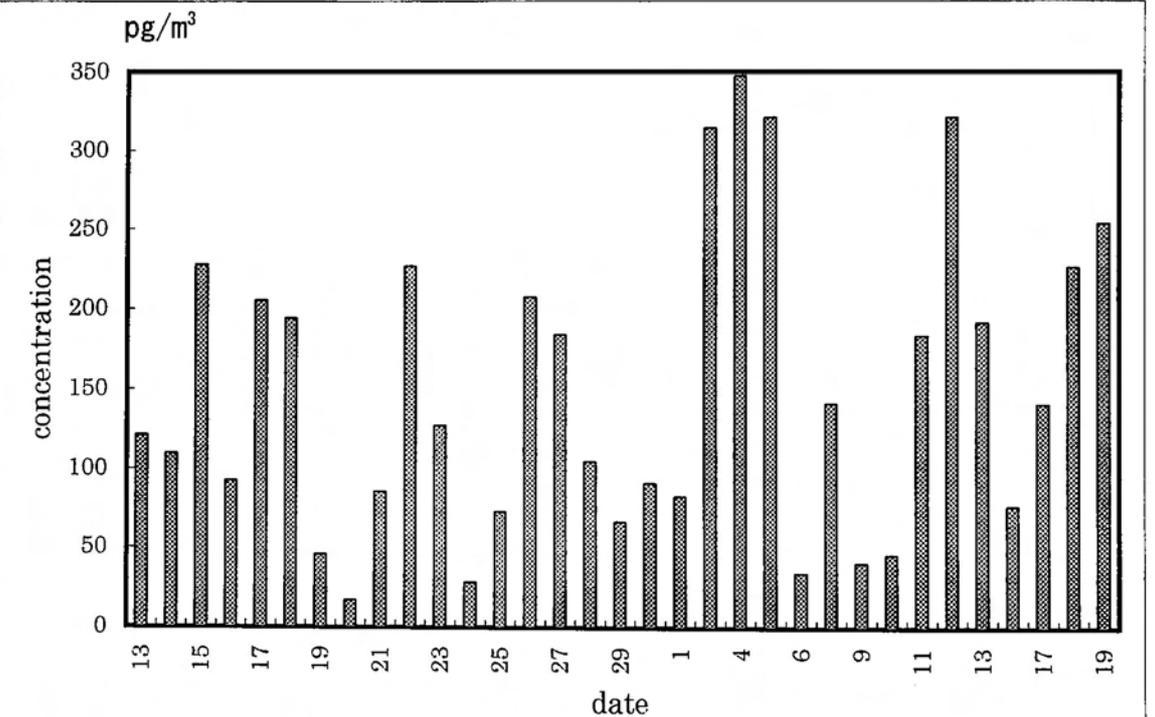
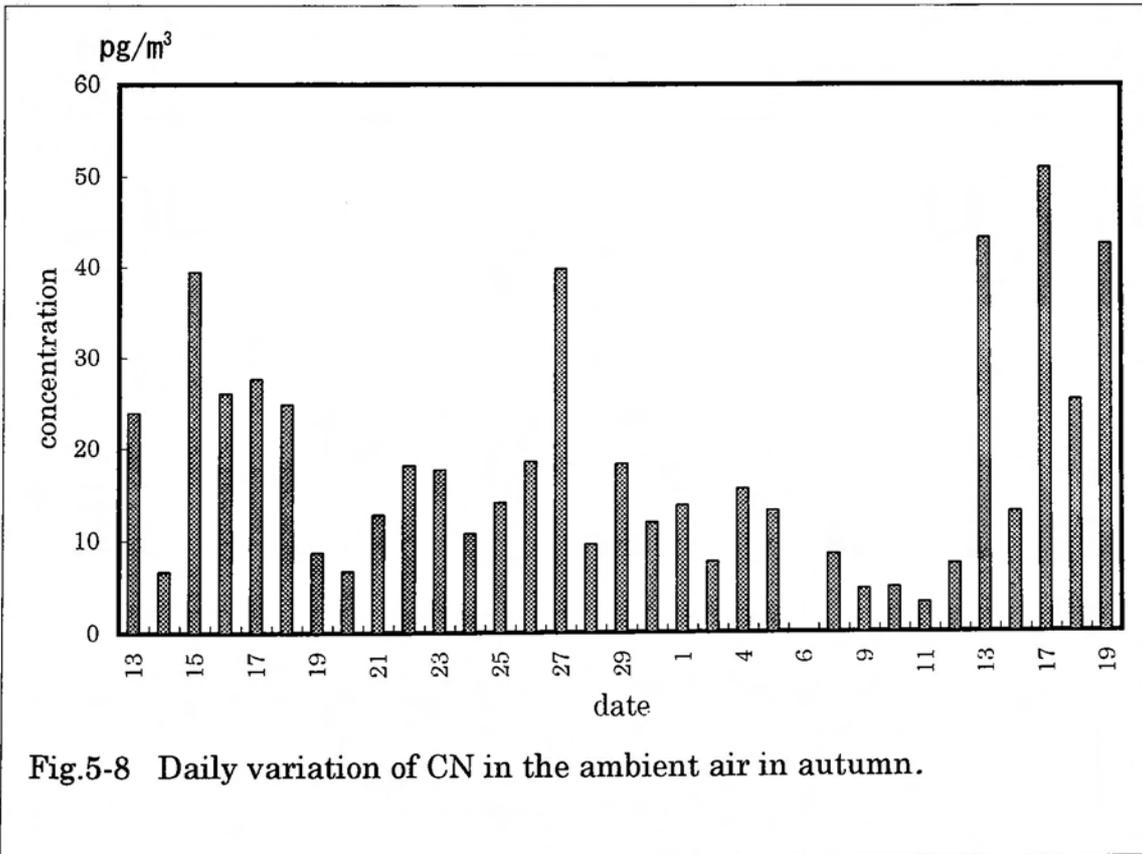
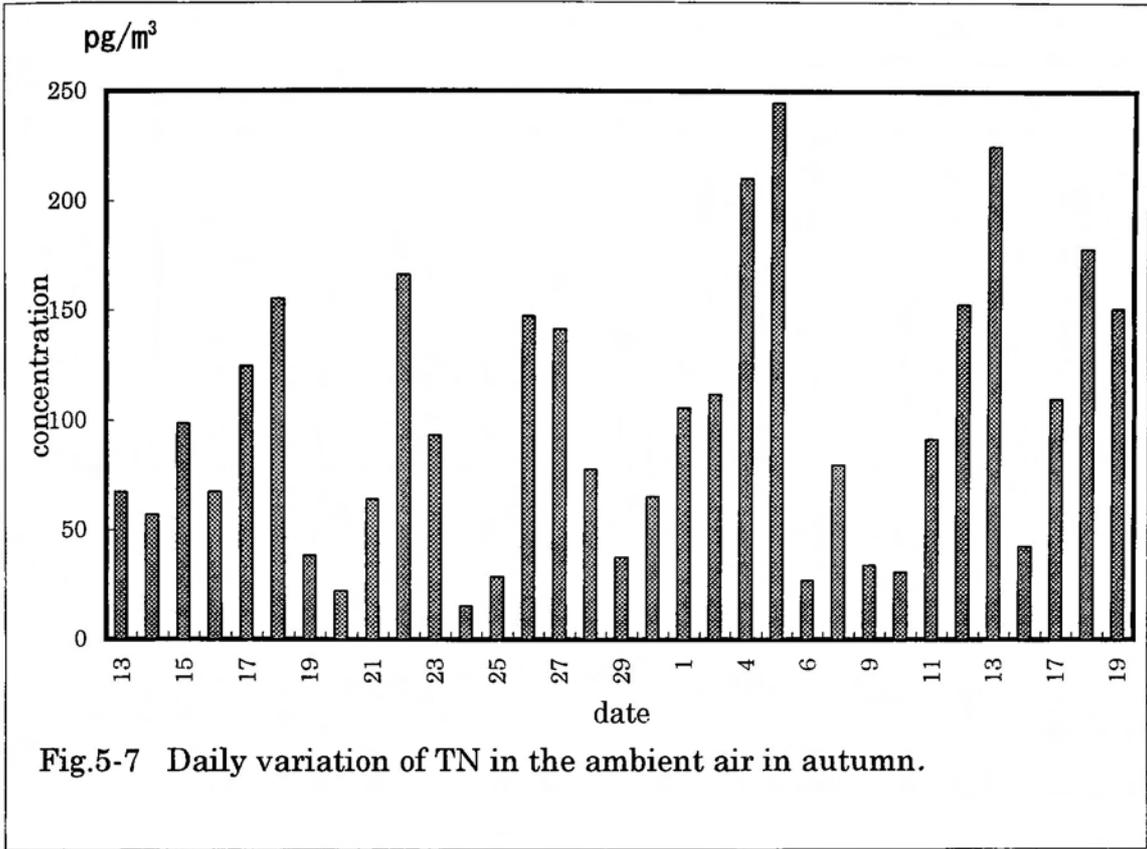


Fig.5-6 Daily variation of CC in the ambient air in autumn.



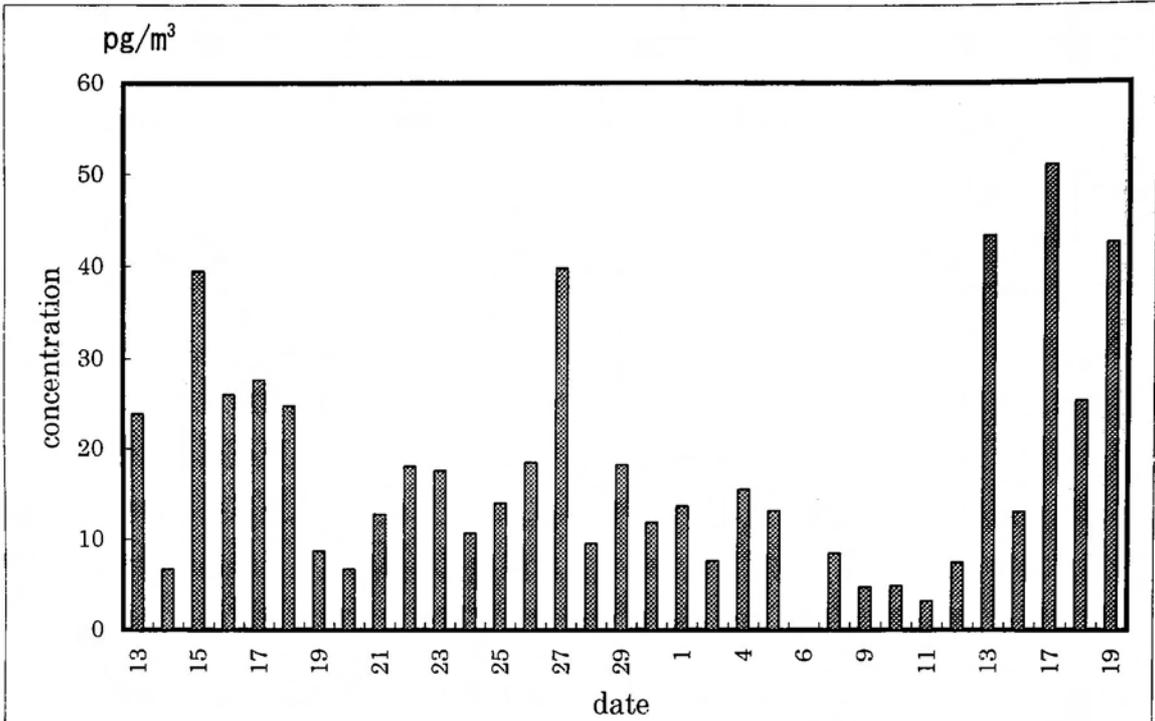


Fig.5-9 Daily variation of DDE in the ambient air in autumn.

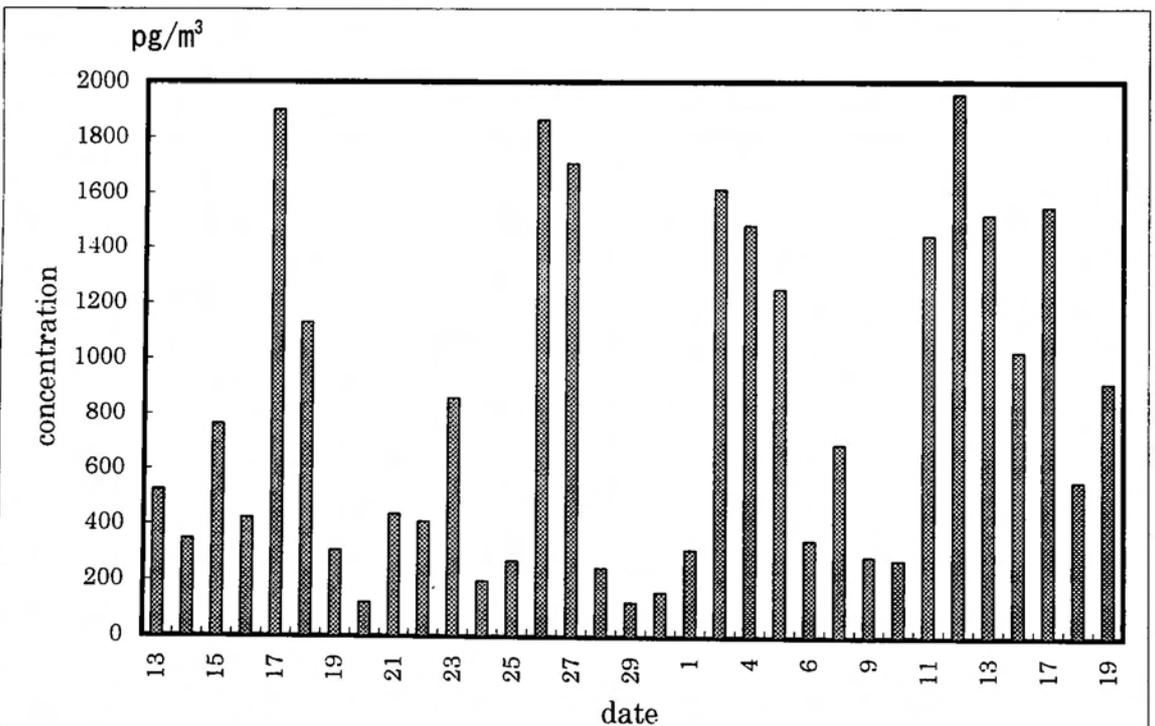


Fig.5-10 Daily variation of HCH in the ambient air in autumn.

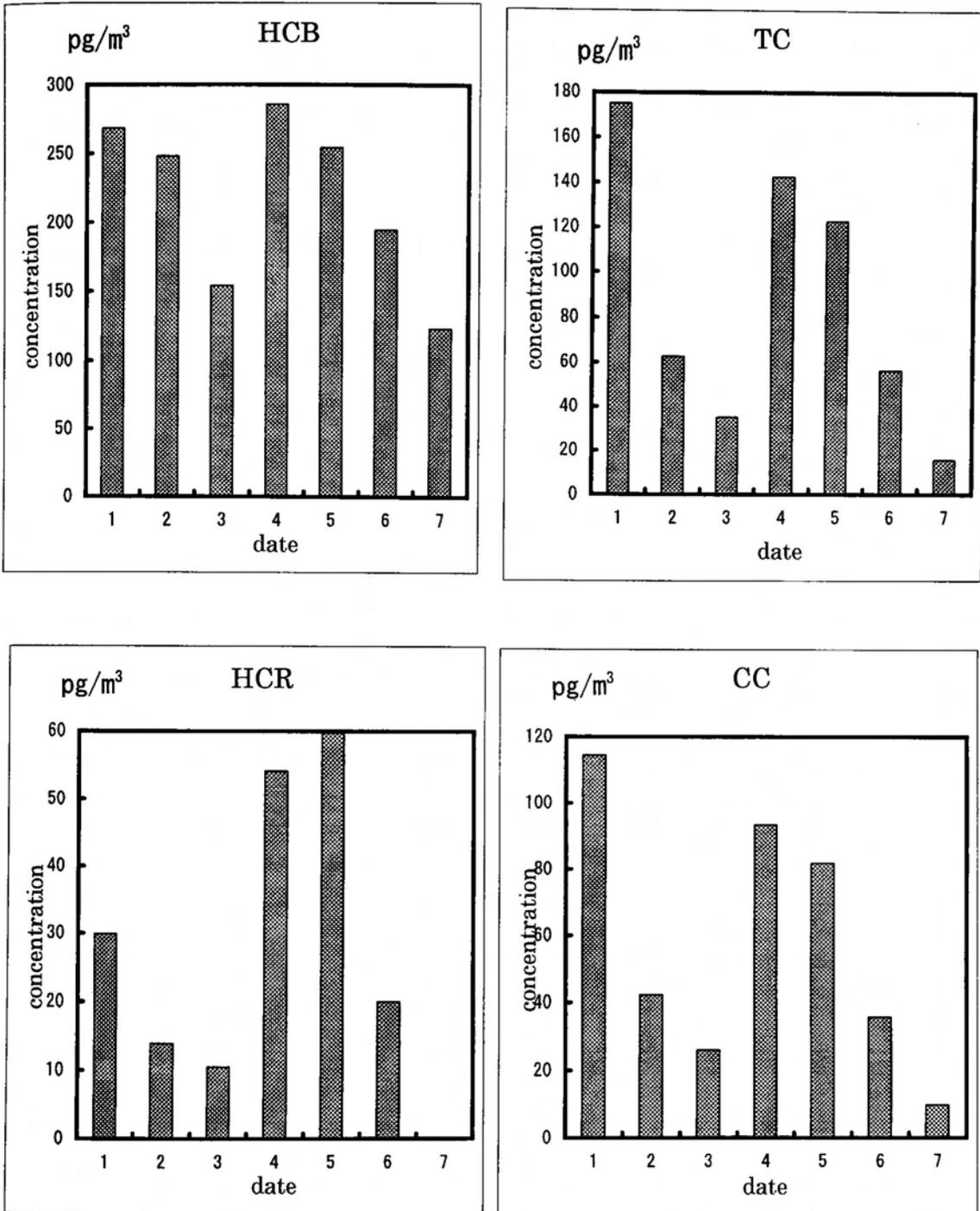


Fig.5-11 Daily variation of organochlorine pesticides in Winter.

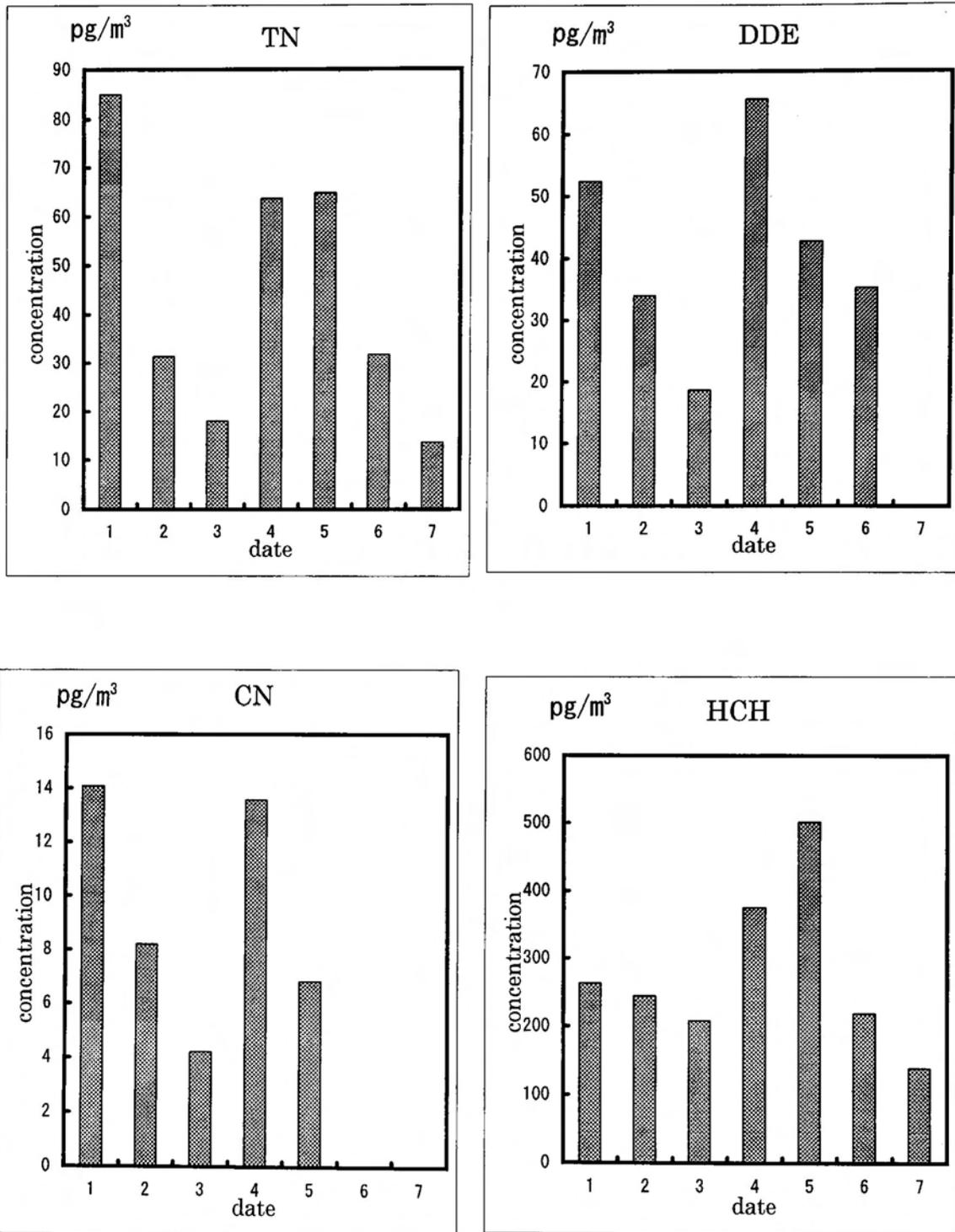


Fig.5-12 Daily variation of organochlorine pesticides in winter .

Table 5-5 Correlation matrix of concentrations of chlordane and other organochlorine pesticides

compound	HCB	HCR	TC	CC	TN	CN	DDE	HCH
HCB	1	0.30	0.80	0.72	0.78	0.68	0.23	0.51
HCR		1	0.50	0.52	0.48	0.24	0.34	0.63
TC			1	0.94	0.95	0.69	0.22	0.65
CC				1	0.95	0.65	0.44	0.63
TN					1	0.75	0.43	0.69
CN						1	0.43	0.29
DDE							1	0.48
HCH								1

Table 5-6 Correlation parameters for organochlorine pesticides of the form $\log C(\text{pg/m}^3) = b + a * \text{wind velocity}(\text{m/s})$

compound	peak area	R.S.D	TD/SI
HCB	-0.085	2.49	0.19*
HCR	-0.22	2.68	0.38**
TC	-0.29	2.92	0.62**
CC	-0.24	2.70	0.60**
TN	-0.22	2.48	0.59*
CN	-0.10	1.45	0.19*
P,P'-DDE	-0.09	1.40	0.10*
α -HCH	-0.26	3.45	0.57**

*p<0.05:significant **p<0.01:significant

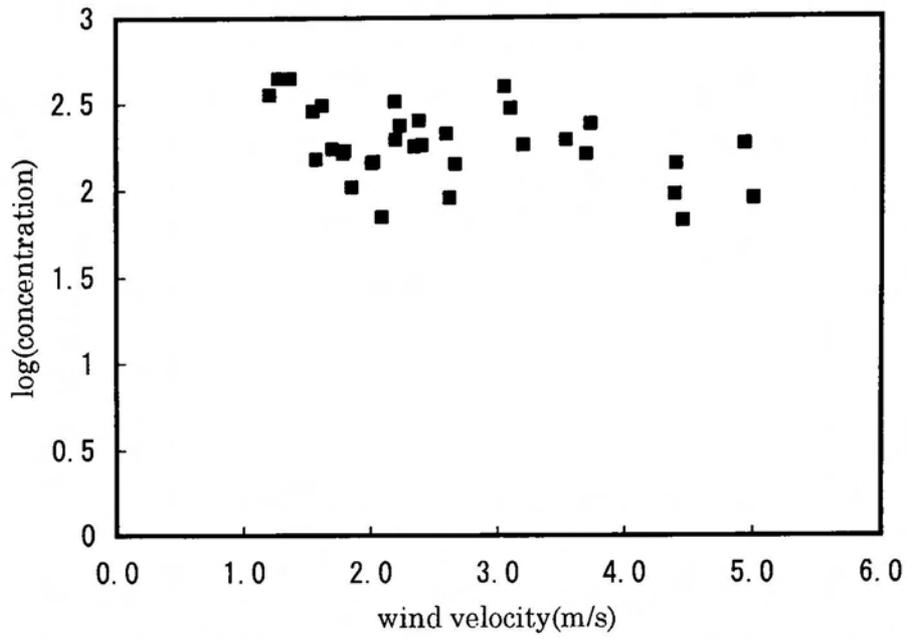


Fig.5-13 Plots of log(concentration) of HCB vs medium wind velocity.

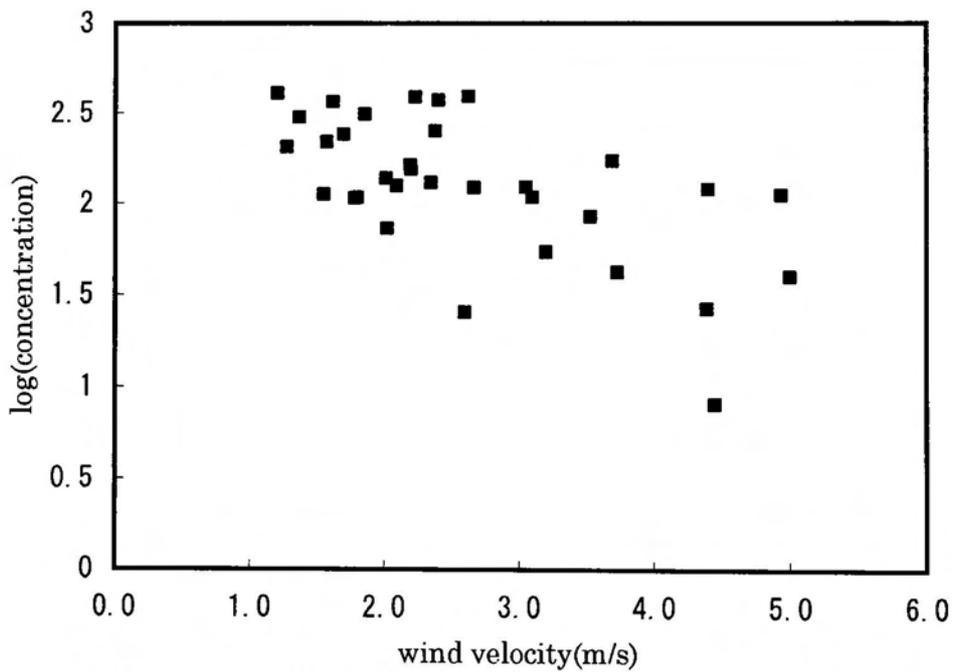
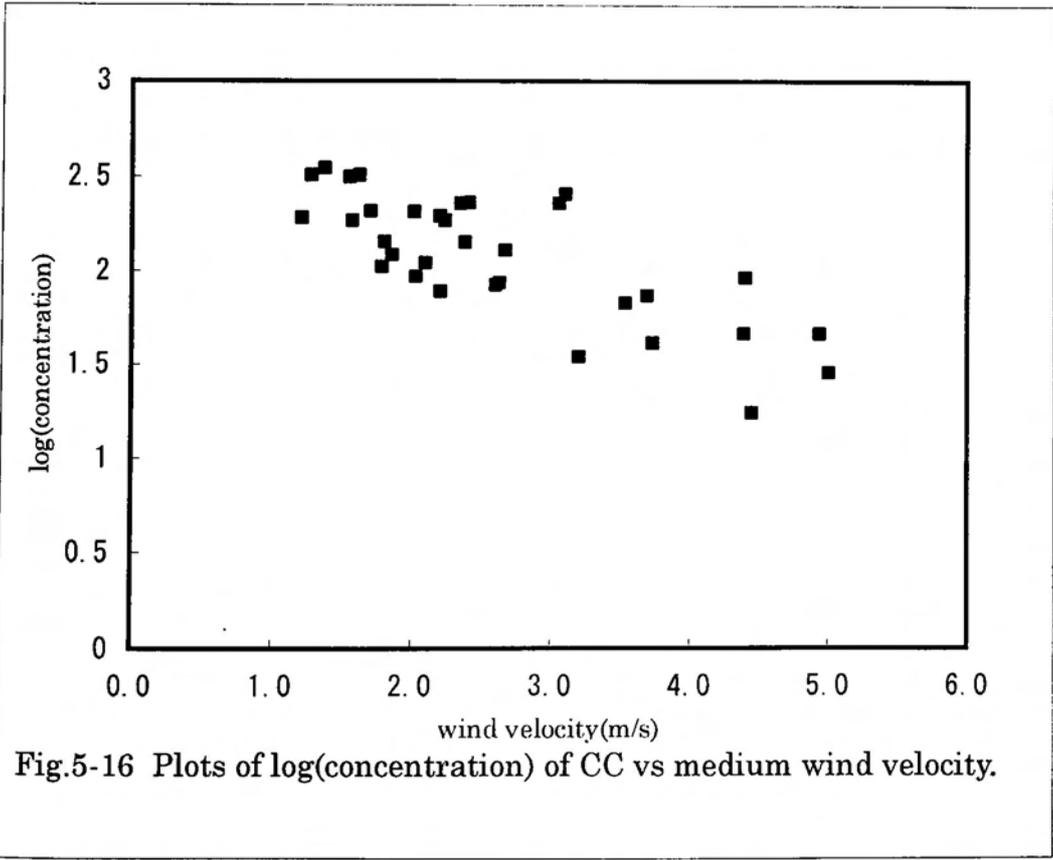
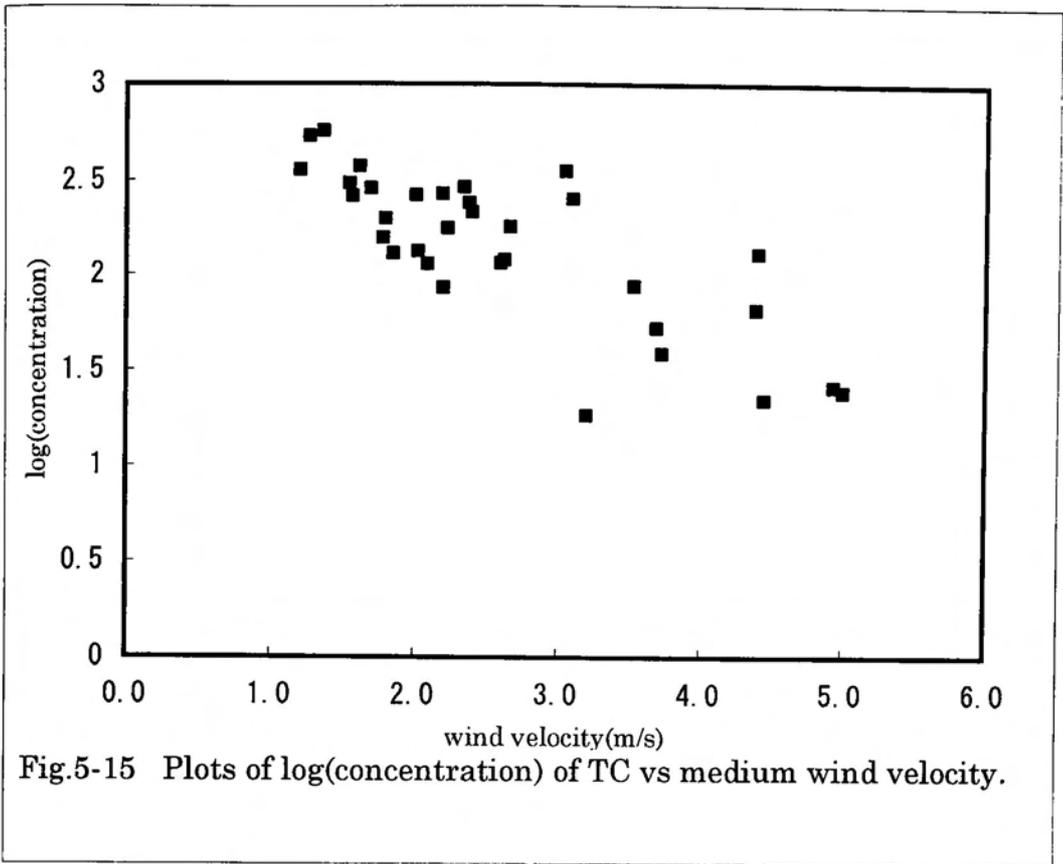


Fig.5-14 Plots of log(concentration) of HCR vs medium wind velocity.



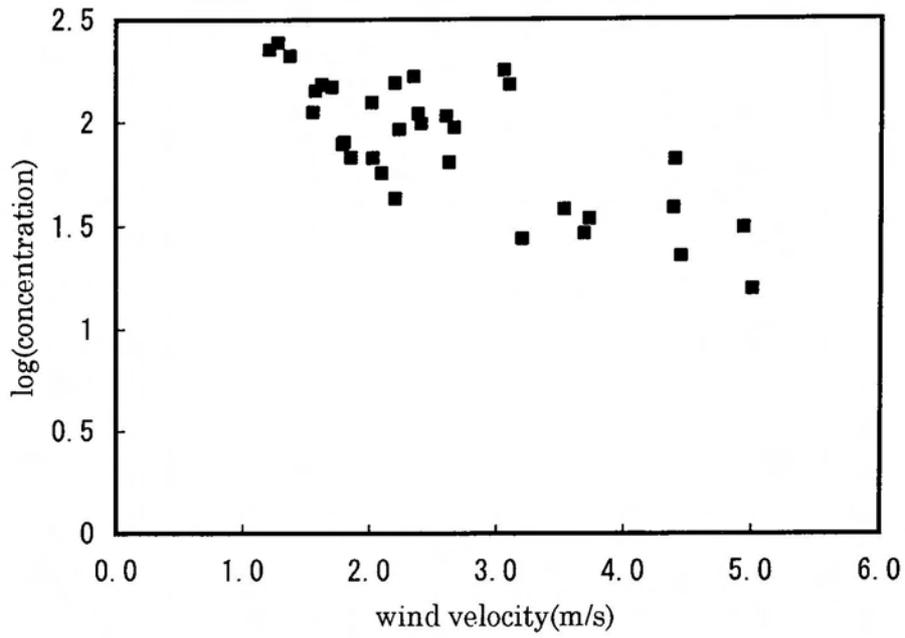


Fig.5-17 Plots of log(concentration) of TN vs medium wind velocity.

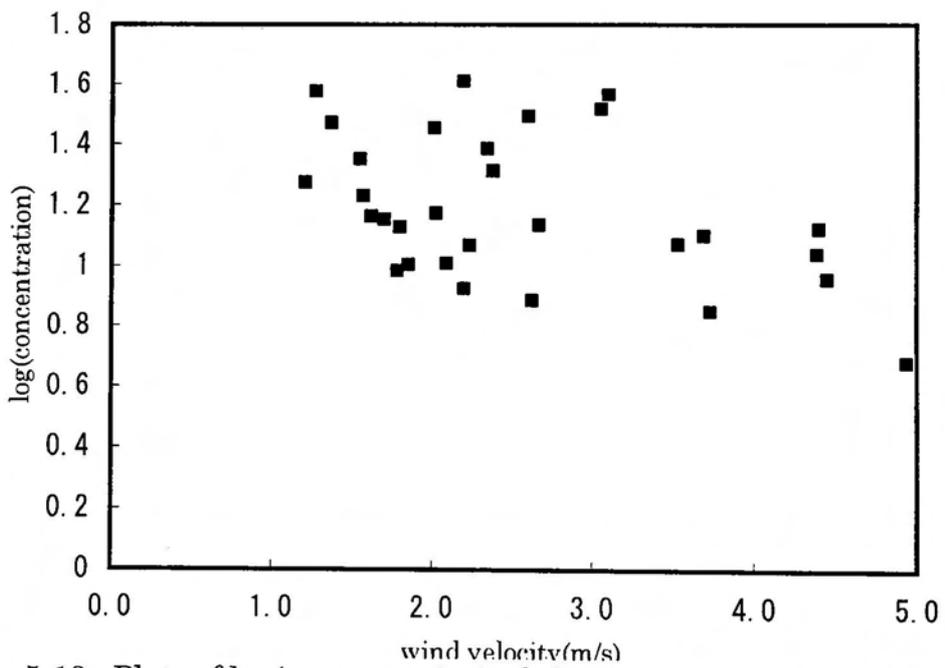
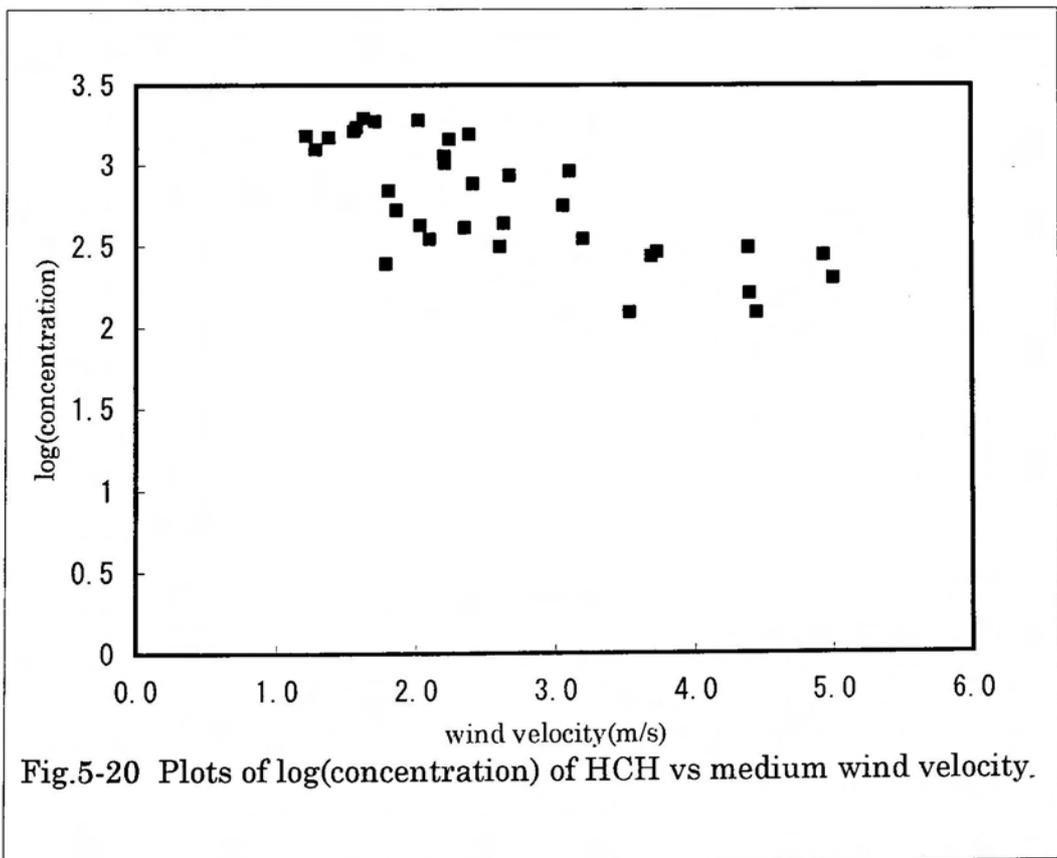
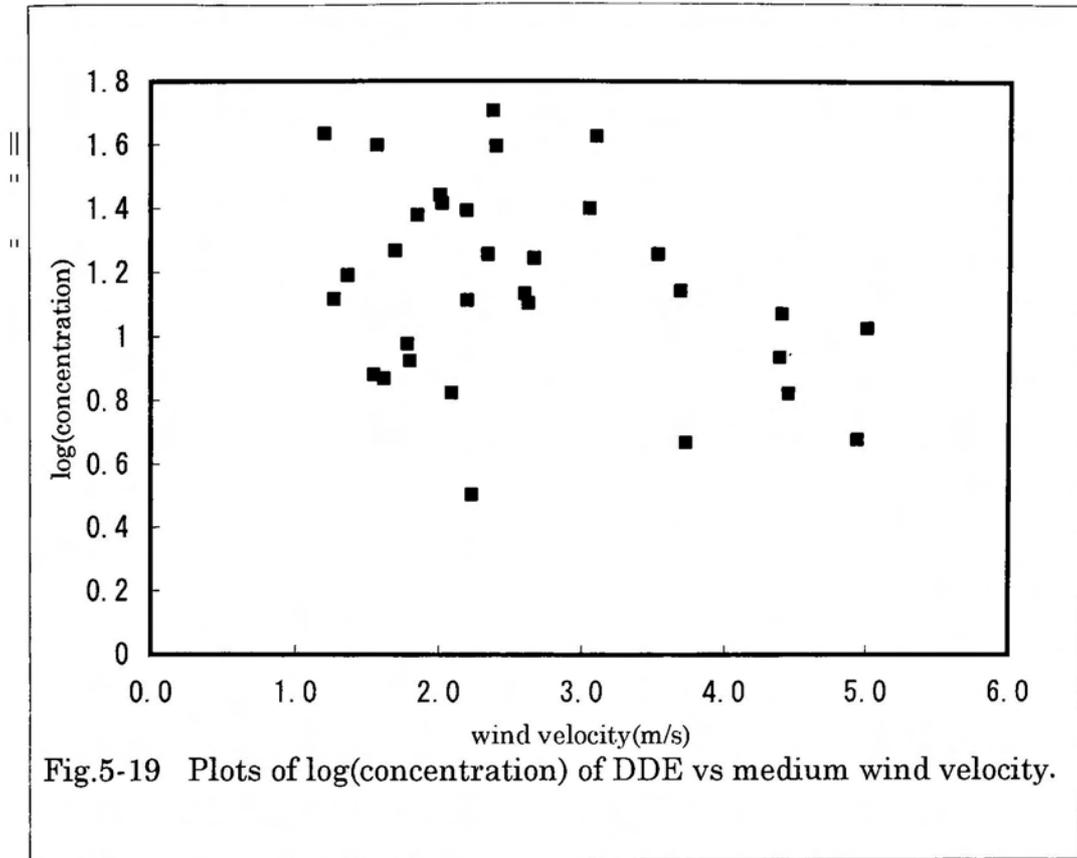


Fig.5-18 Plots of log(concentration) of CN vs medium wind velocity.



5-3-6 平均気温の影響

ガス状の有機塩素系農薬の濃度と平均気温との間の相関についてはRaymondらの精密な研究がある¹⁴⁻¹⁵⁾。ガス状の有機塩素系農薬は(2)式で与えられるように、その大気中の濃度には温度依存性があることは容易に予想されることであるが、彼らはsouthern ontarioで1年をかけて環境大気中のPCBを始めとする有機塩素系農薬を分析を行い、その濃度と試料の採取時の気温（平均気温の絶対温度の逆数）との相関を調査した。

$$\log(C)=a+m/T$$

Cは有機塩素系農薬の濃度（pg/m³）、aは係数、Tは絶対温度である。彼らの結果によれば測定した有機塩素系農薬は、そのほとんどが気温と濃度の間で有為な相関がみられた。しかし、蒸気圧の高いHCH、HCRは絶対温度の逆数との間では相関はみられず、これらの化合物が温度が下がっても容易に地表面に分配されず大気中で滞留しているものと推定している。本測定値についても冬季のデータ数が少ないが気温を絶対温度に換算した値の逆数と濃度の対数値をプロットした。その結果をFig.5-21から5-28に示した。

クロルデン類については、平均気温が下がると明かな濃度の減少がみられた。しかし、HCH、HCB、DDEについては明確の気温の影響はみられなかった。この理由として考えられるのは秋期と冬季の温度差が最大でも15℃程度しかなく、平均温度の降下による濃度減少が小さかったためであると推察される。

5-3-7 降水の影響

化学物質はガス状、粒子状等の存在状態を問わず、降水による湿性沈着を示すことはよく知られた現象である。粒子状の物質は雨水によって除去され、ガス状の物質は雨水あるいは雪との間の分配により溶解する。これは、大気中に存在する化学物質の除去過程であり、そのプロセスを解明することは重要である。環境大気中の化学物質は粒子に吸着するか、ガス状で存在することについては、すでに序論でも述べた。このうち、粒子に吸着する現象は乾

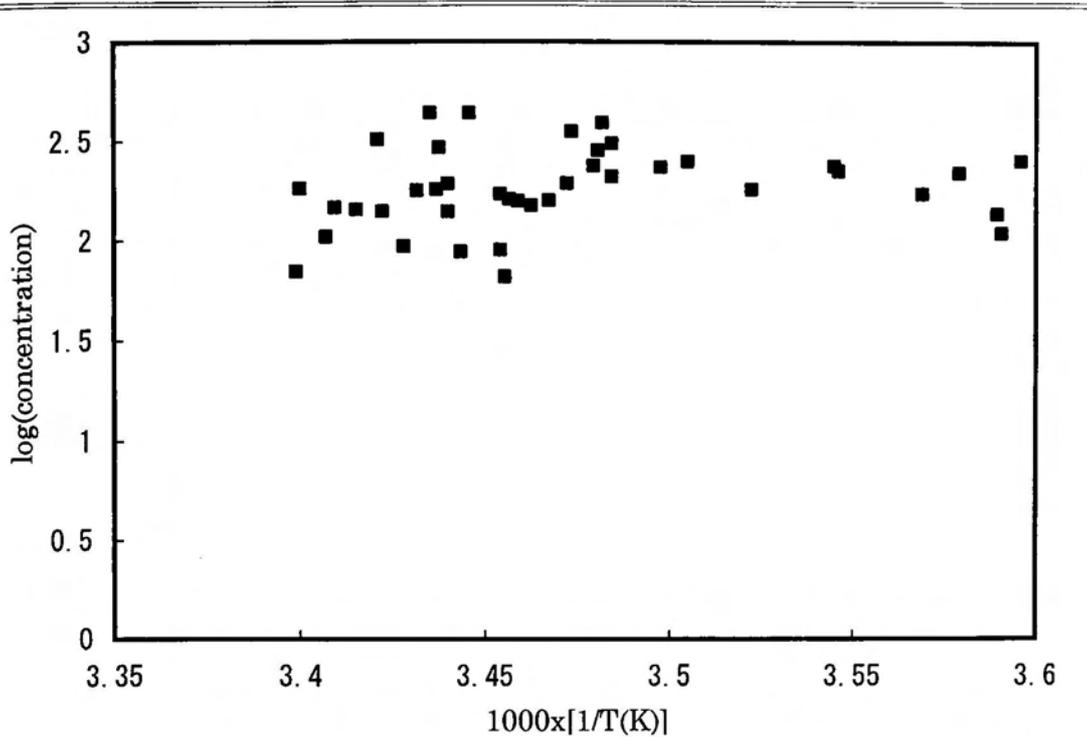


Fig.5-21 Plots of log(concentration) of HCB vs inverse temperature

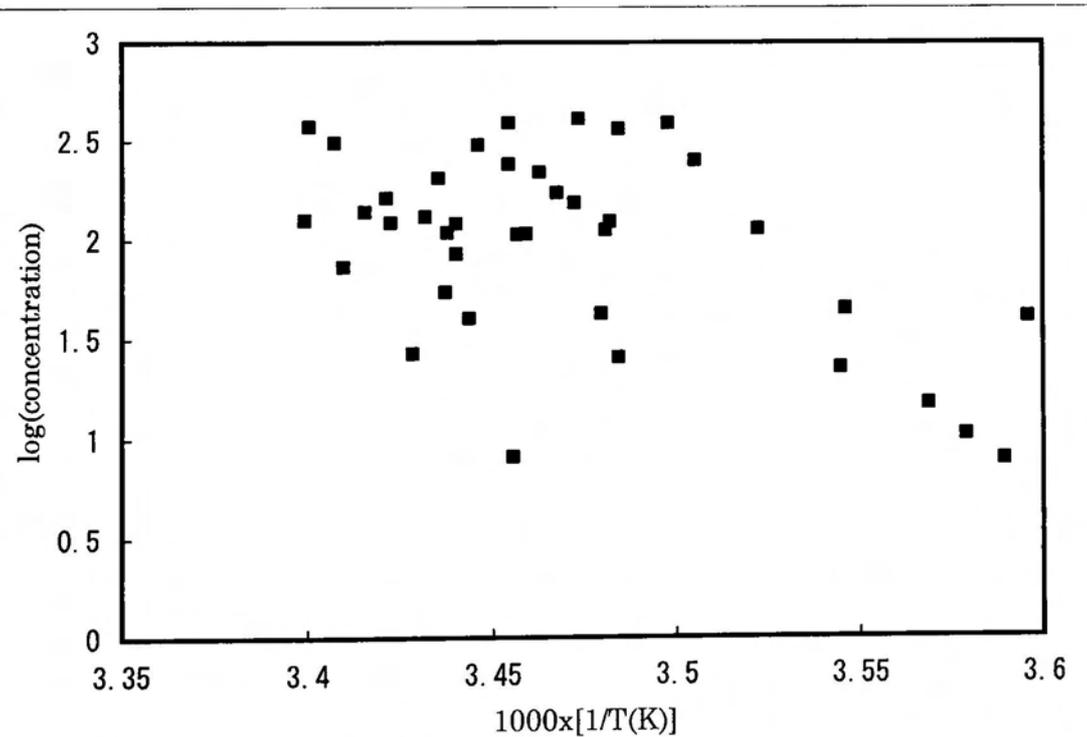
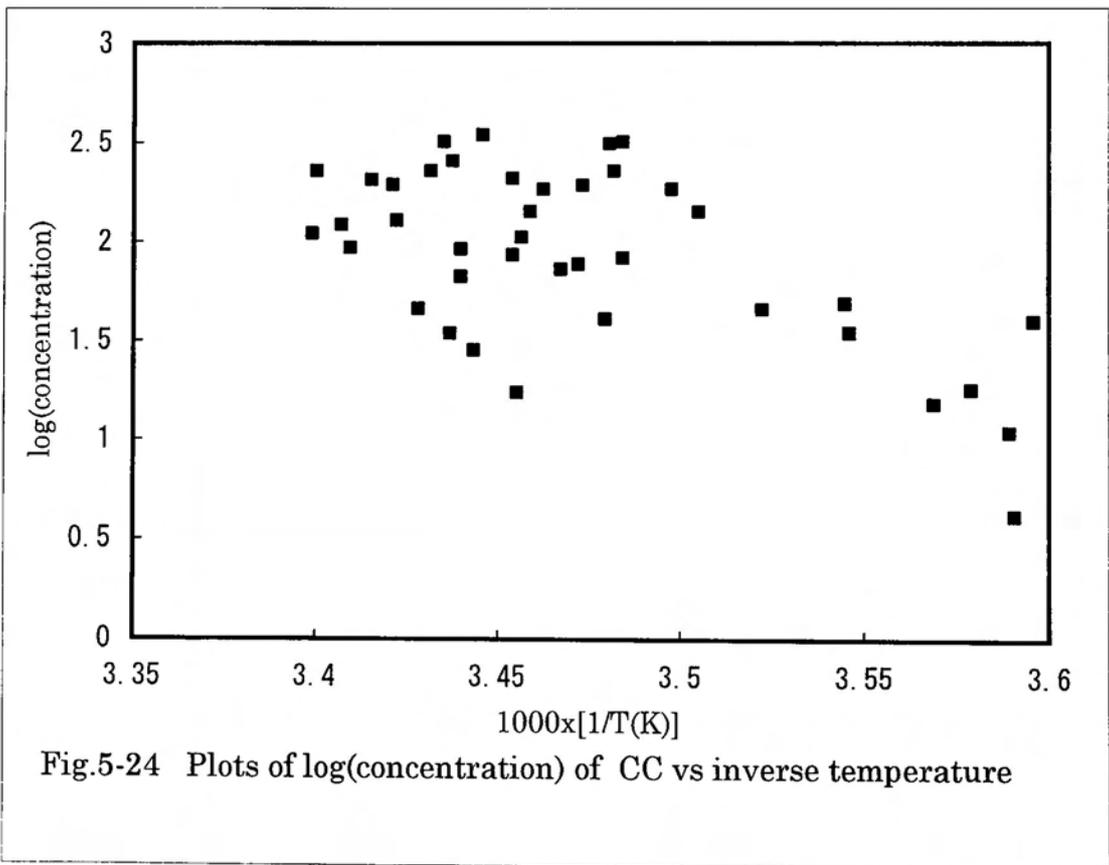
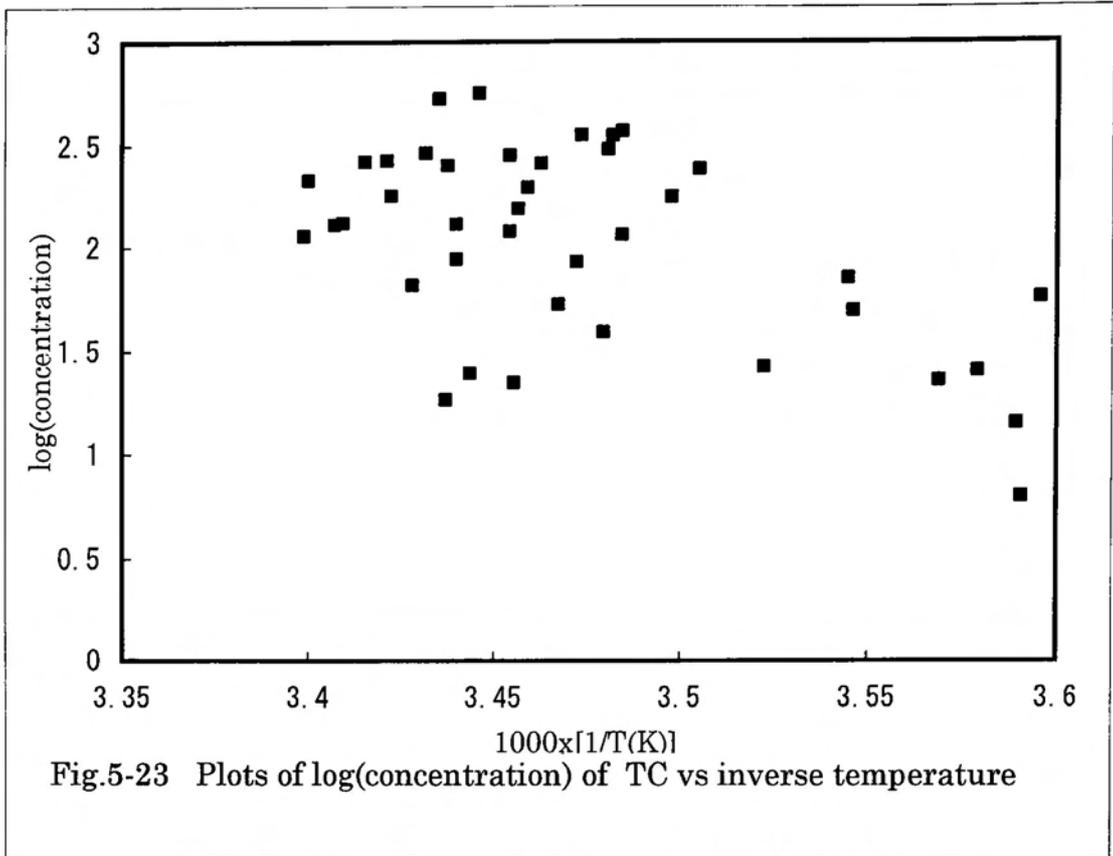


Fig.5-22 Plots of log(concentration) of HCR vs inverse temperature



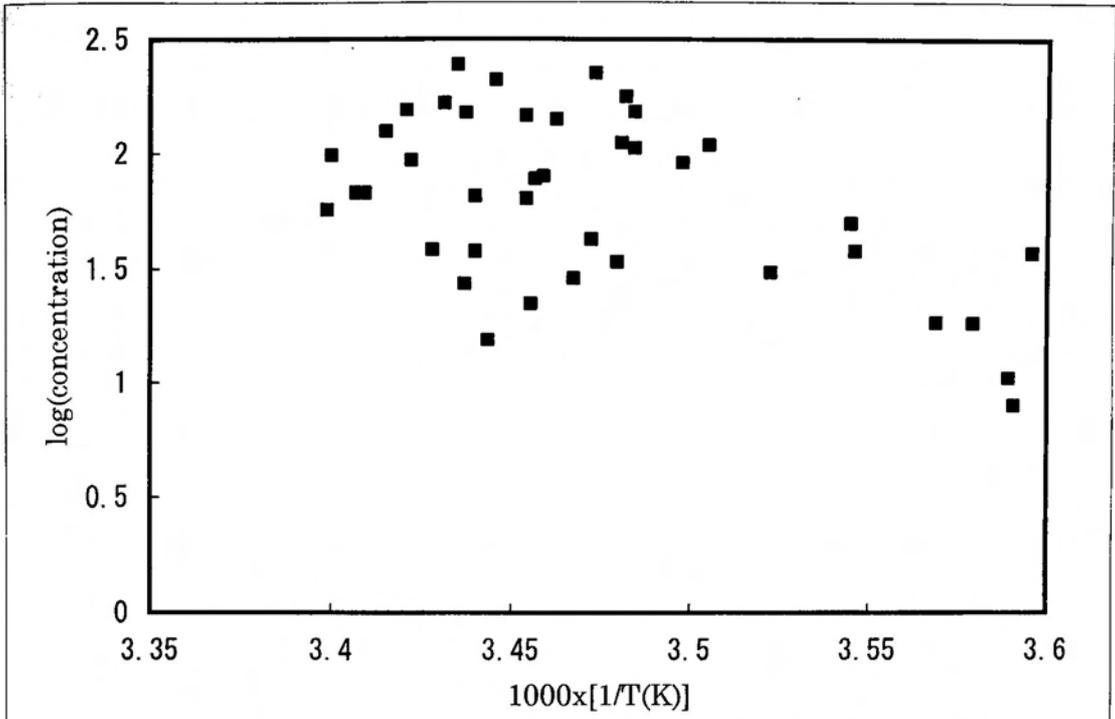


Fig.5-25 Plots of log(concentration) of TN vs inverse temperature

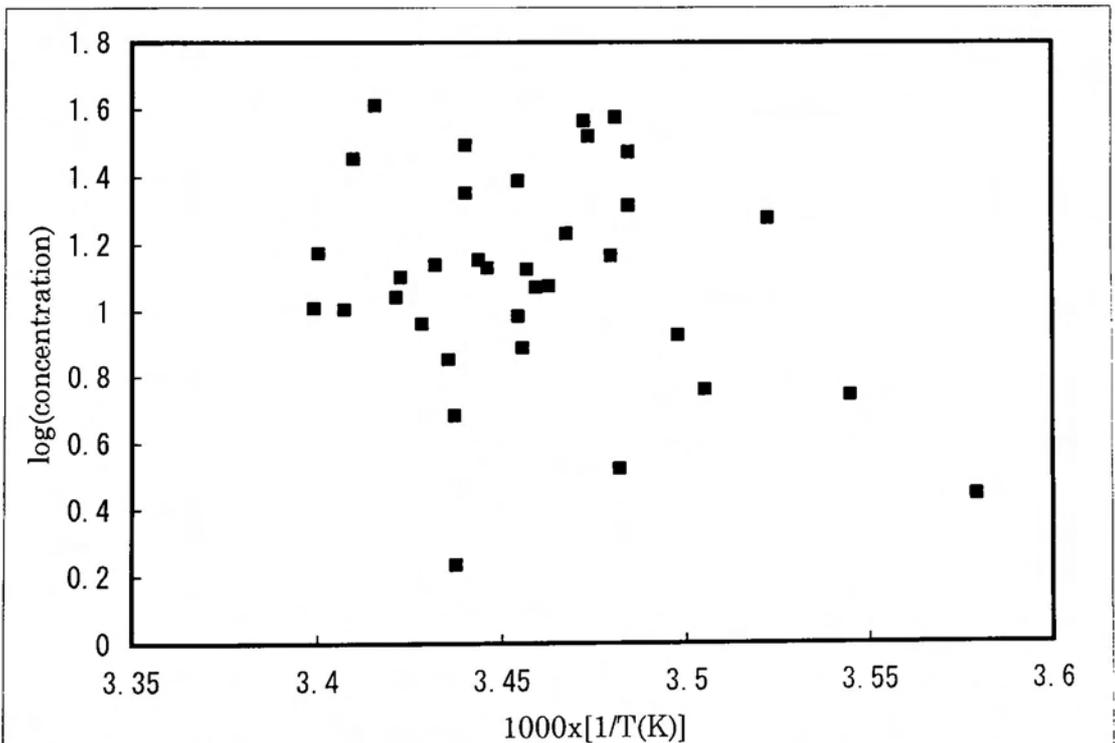
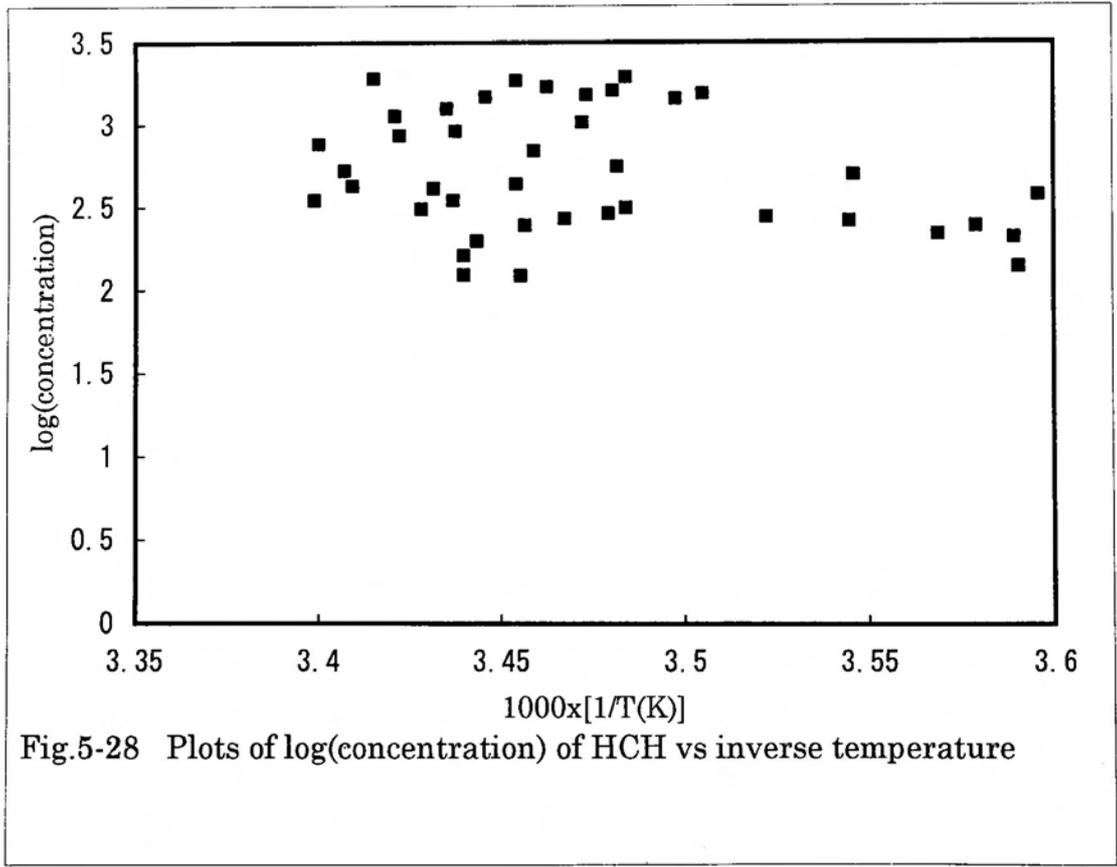
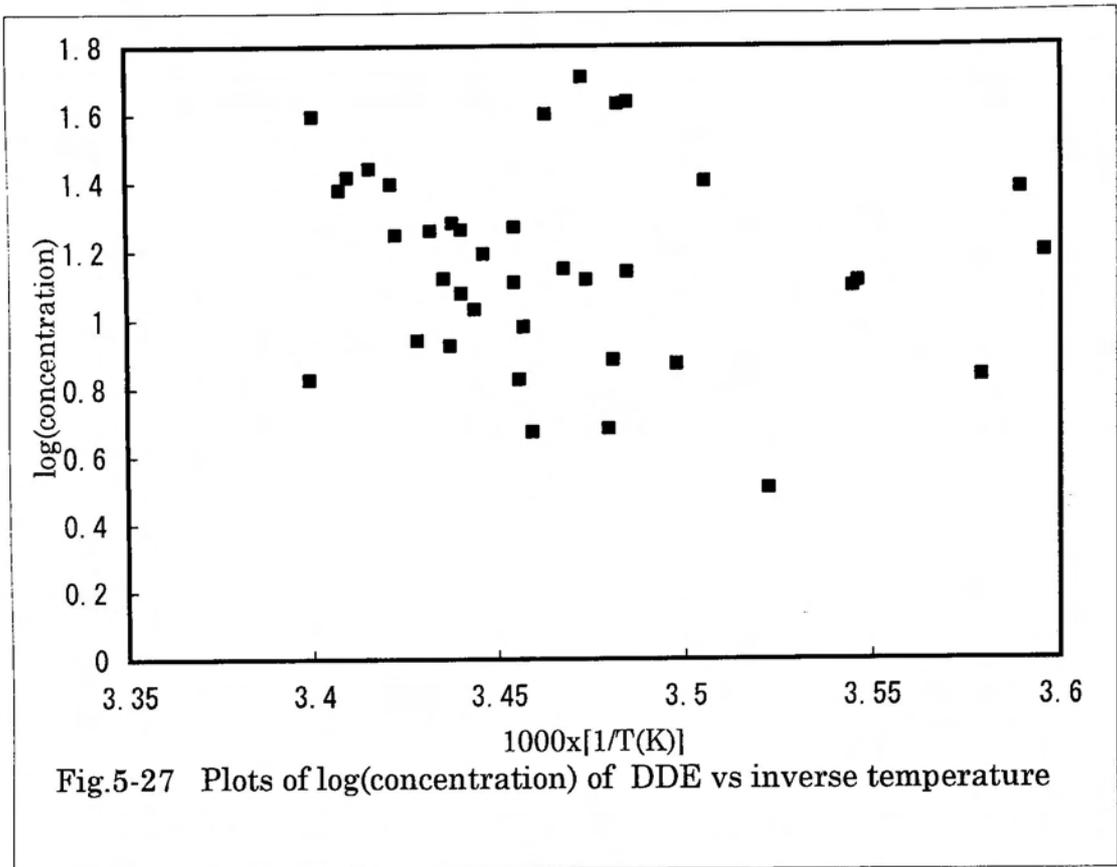


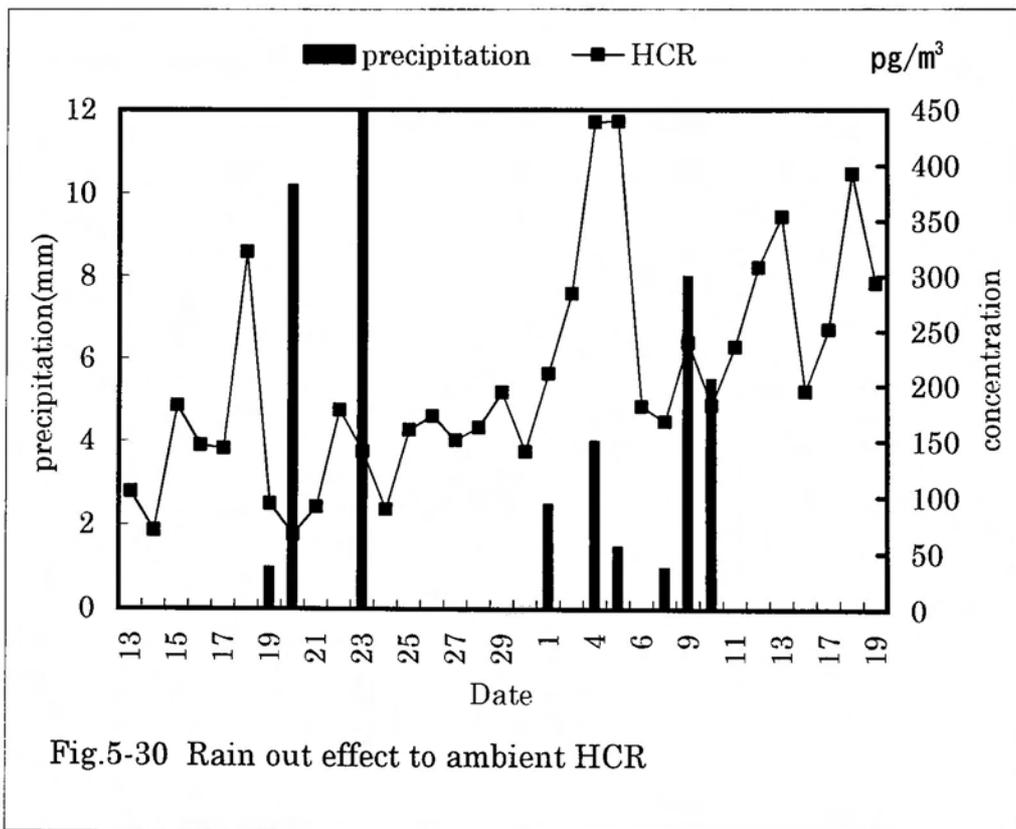
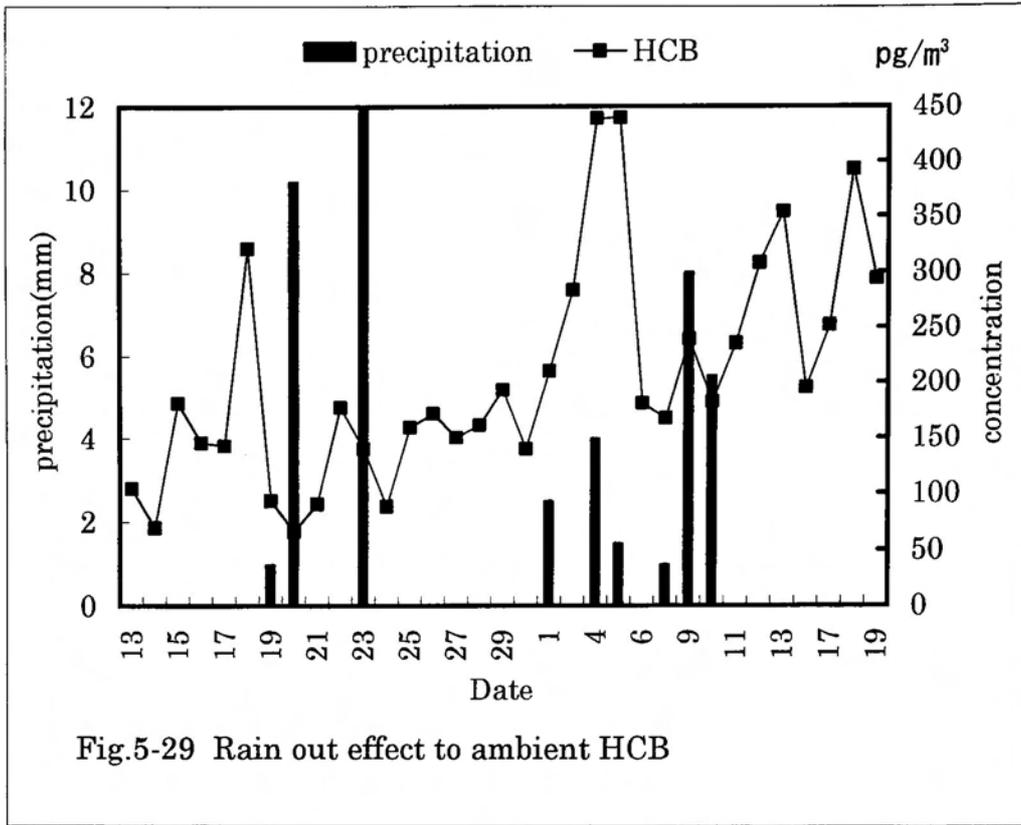
Fig.5-26 Plots of log(concentration) of CN vs inverse temperature

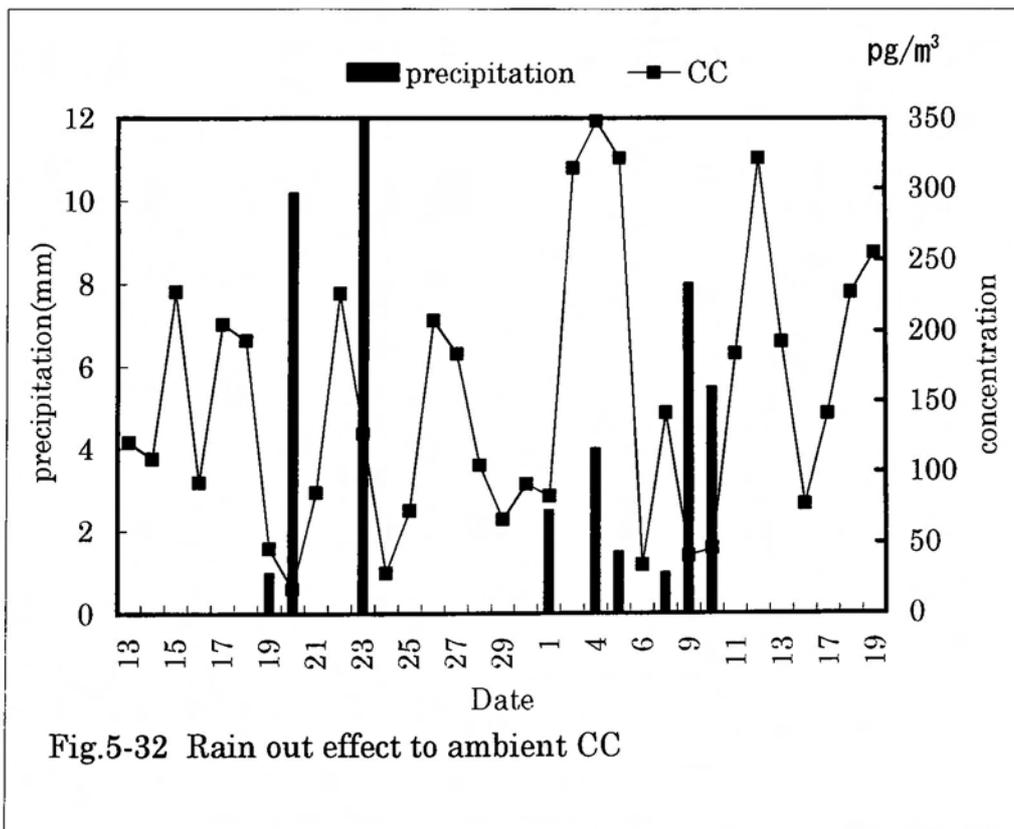
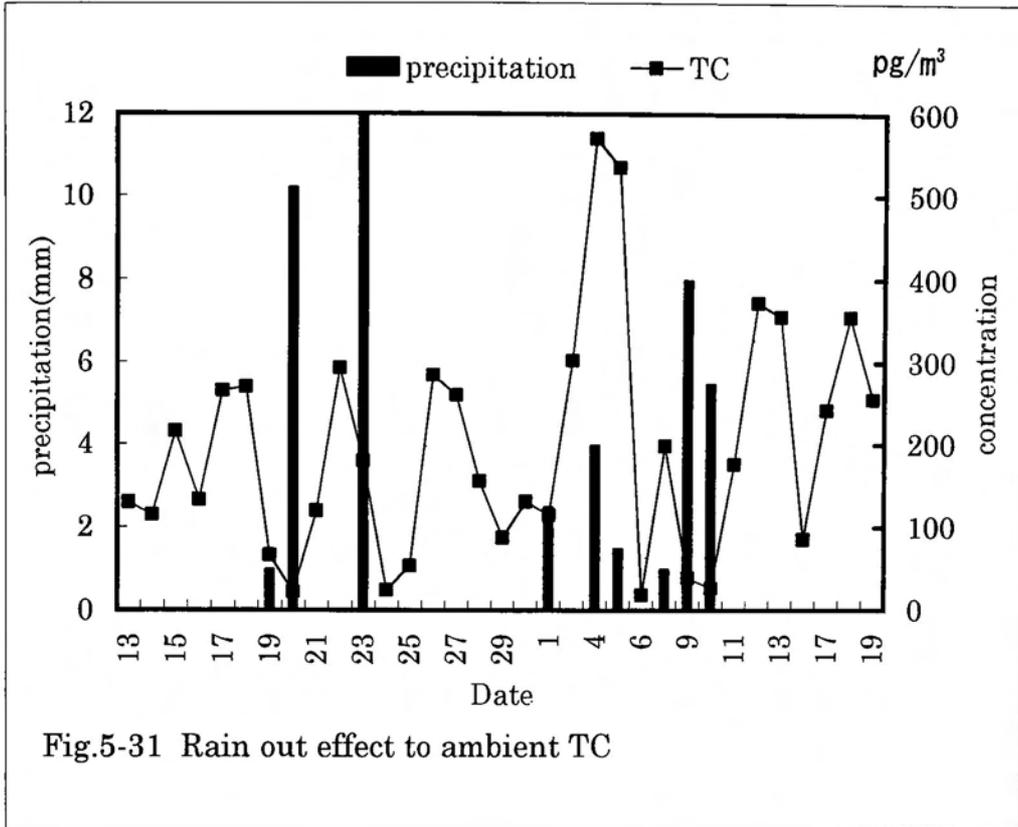


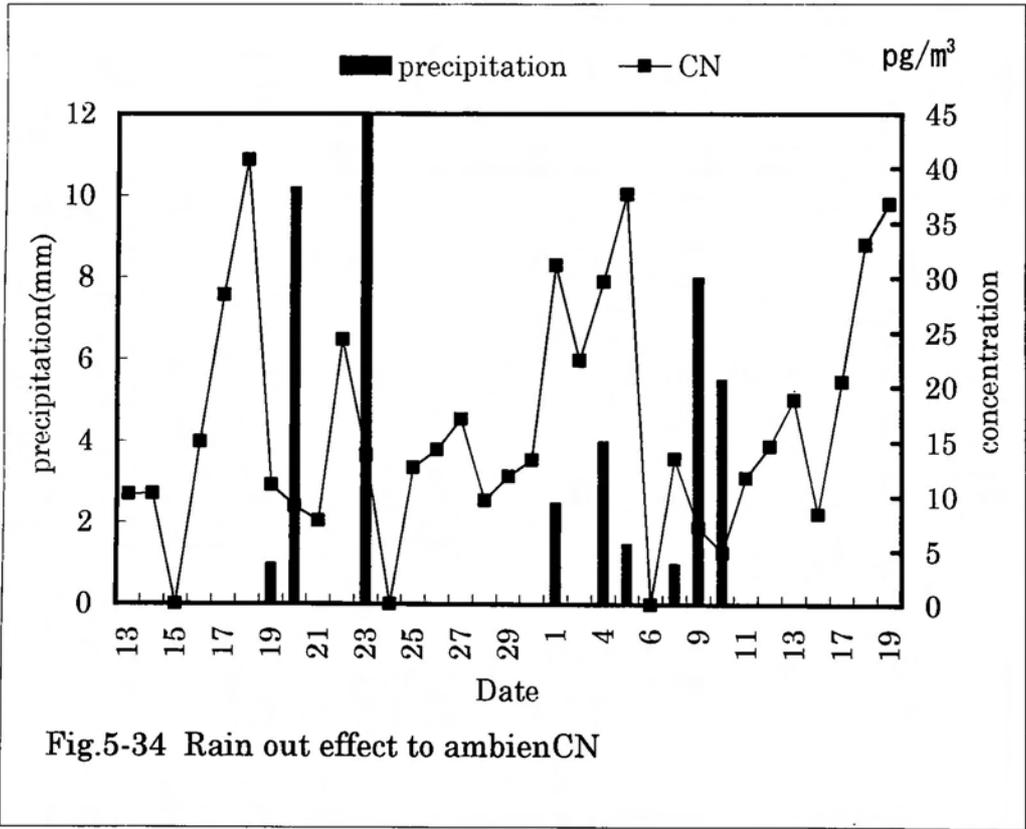
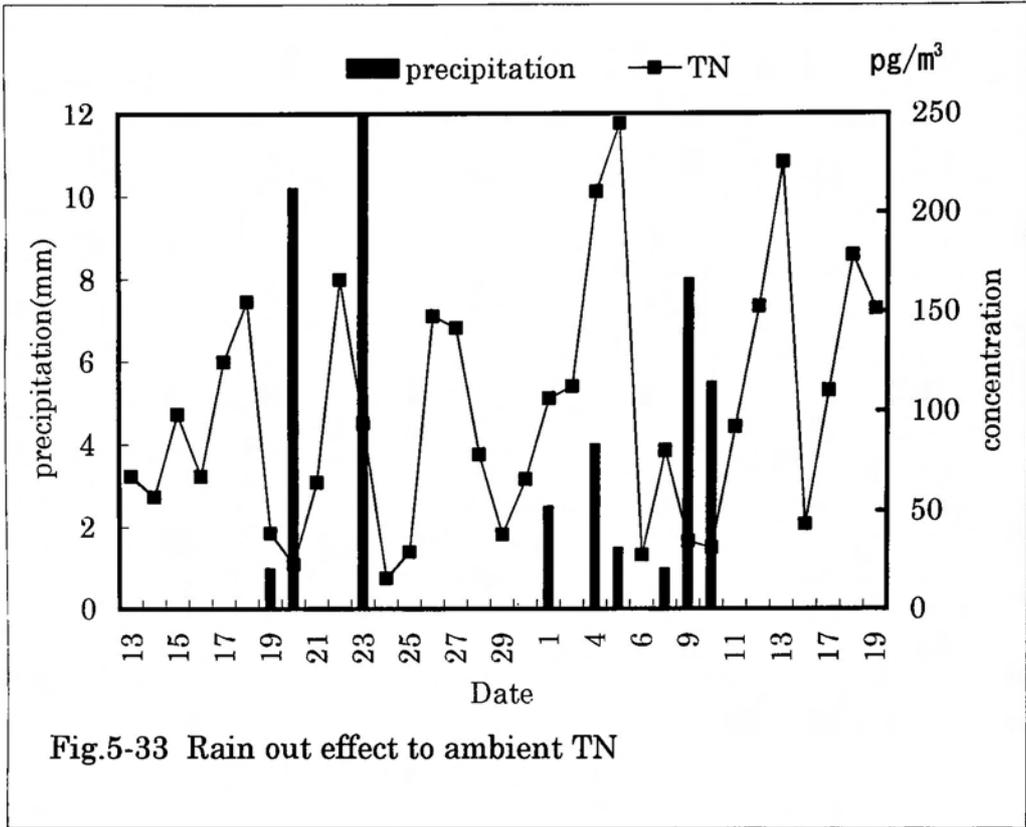
性沈着という用語で区別されている。これらの理論は酸性雨の原因となるイオン成分の大気中の挙動を考える場合、議論する機会が多いが、大気中に放出された化学物質も同様の挙動を示ものと考えられている。その除去率はその物質の持つ物理化学的性質に依存しており、現時点ではヘンリー定数（HLC）に反比例すると考えられている。そのため、ガス状成分の降水による除去速度は遅く、これらの大気中の滞留時間が長い原因ともなっている。雨水による除去率Wは次式で定義されている。

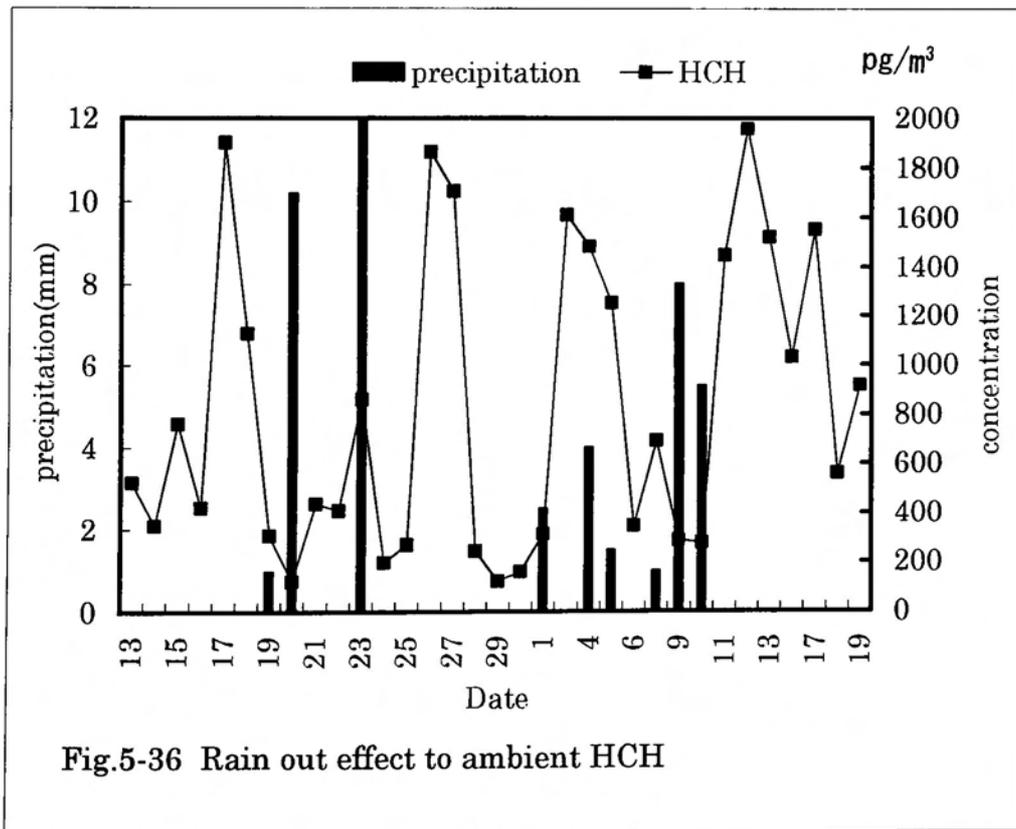
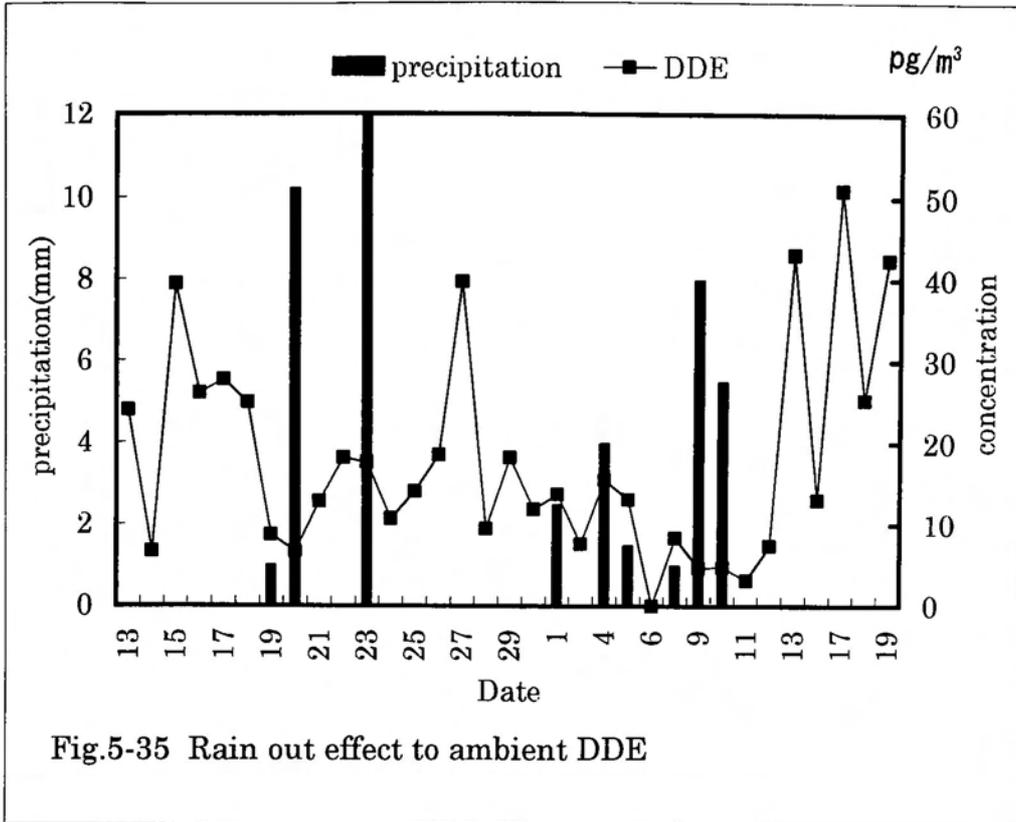
$$W = RT / H$$

ここでHがヘンリー定数であり、Wは気温に依存する。本実験で調査した有機塩素系農薬のヘンリー定数はその測定方法によって異なり様々な文献値が示されているが、Suntioらのreviewのデータを参考にした²¹⁾。そのデータによるとHCR:112.01>DDE:7.95>HCB:7.12>HCH0.87>クロルデン0.046(Pa m³/mol)となり、HCRが他の化合物と比較して10倍以上大きな値となる。降水があった場合、大気中の有機塩素系農薬は上記の順と逆に濃度減少が起きることが予測された。Fig.5-29から5-37に測定値と降雨の関係を示した。測定期間中、降雨があったのは秋期は10日間であり、冬季は2日間であった。降水量としては秋期は多くても10mm程度であった。前述したように有機塩素系農薬は風速との間で逆相関が見いだされておりその影響を考慮した場合、濃度変動と降雨との間には明確な関係はみられなかった。逆に4mm以下の小雨が降った11月4日から5日にかけては、逆にいずれの有機塩素系農薬についても濃度の増加がみられた。









5-4 結論

北九州市の環境大気中のクロルデン類およびヘキサクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、P,P'-DDE等の有機塩素系農薬について秋期および冬季にTenax-TAを捕集剤として連続的な試料採取を行い、採取した試料は加熱脱着-先端濃縮法でGC-MS-SIM法による定量を行った。

その結果を以下のように要約する。

- 1) 測定した5種類のクロルデン類の総濃度の平均値は630 (範囲: 60-1611) pg/m^3 であり、この濃度はクロルデン類を白蟻駆除剤として家屋に散布してきた日本およびアメリカの都市地域の測定値とほぼ同じオーダーであり一般家屋のクロルデン類による環境大気への汚染が現在も進行していることが示唆された。また、この濃度は遠隔地の濃度と比較して100倍以上のオーダーとなり、濃度が遍在していることがうかがわれる。
- 2) ヘキサクロロベンゼンは遠隔地、都市部を問わず濃度がほぼ同じであり、地球レベルでの濃度の均一化が起きていることが考えられる。
- 3) ヘキサクロロシクロヘキサンはアジア諸国からの移流が考えられる。
- 4) また、これらの有機塩素化合物は大きな経日変動を示したが、風速による濃度の減少が確認された。
- 5) クロルデン類の濃度の対数値は平均気温 (絶対温度) の逆数と相関が認められた。

参考文献

- 1) 平成3年度化学物質と環境、環境庁保健調査室、p243(1991).
- 2) T.F.Bidleman,C.E.Oleny,Science,183,516(1974).
- 3) C.S.Giam,H.S.Chan,G.S.Neff,E.L.Atlas,Science,199,419(1978).
- 4) E.Atlas,C.S.Giam,Science,211,163(1981).
- 5) G.W.Patton,D.A.Hinckley,M.D.Walla,T.F.Bidleman,Tellus,41B,243(1983).
- 6) S.Tanabe,R.Tatsukawa,J.Oceanogr.Soc.Jpn.,36,217(1980).
- 7) S.J.Eisenrich,B.B.Looney,J.D.Thornton,Environ.Sci.Technol.,15,30(1981).
- 8) M.P.Ligocki,C.Leuenberger,J.F.Pankow,Atmos.Environ.,19,1609(1985).
- 9) H.Iwata,S.Tanabe,N.Sakai,R.Tatsukawa,Environ.Sci.Technol.,27,1080(1993).
- 10) W.T.Foreman,T.F.Bidleman,Environ.Sci.Technol.,21,869(1987).
- 11) M.P.Ligocki,J.F.Pankow,Environ.Sci.Technol.,23,75(1989).
- 12) W.E.Coatham,T.F.Bidleman,Environ.Sci.Technol.,26,469(1992).
- 13) J.F.Pankow,M.E.Storey,H.Yamasaki,Environ.Sci.Technol.,27,2220(1993).
- 14) M.H.Raymond,C.G.M.Derek,P.G.Norbert,Environ.Sci.Technol.,26,266(1992).
- 15) M.H.Raymond,C.G.M.Derek,P.G.Norbert,Environ.Sci.Technol.,26,276(1992).
- 16) T.Nakano,M.Tsuji,T.Okuno,Atmos.Environ.,24A,1361(1990).
- 17) D.A.Lane,N.D.Jhonson,M.J.Hanley,W.H.Scroederand,D.T.Ord,Environ.Sci.Technol.,26,126(1992).
- 18) T.Yamashita,K.Haraguchi,A.Kido,H.Matsusita,J.Chromatogr.,A657,405(1993).
- 19) T.F.Bidleman,U.Wideqvist,B.Jhansson,R.Soderlund,Atmos.Envir.,21,641(1987).
- 20) 鈴木茂、永野敏、佐藤静夫、大気汚染学会誌,25,123(1990).
- 21) L.R.Suntio,W.N.Shui,D.Ackay,J.N.Seiber,D.Glofelty,Rev.Environ.Contam.,Toxicol.,103,1(1988).

第6章 結論

わが国の環境分野における微量化学物質の分析方法は機器の発展に伴い進歩してきた。特に高感度で選択性に優れたGC-MSが汎用機器になってから、より質の高い測定データの収集が可能となりつつある。しかし、環境大気中の化学物質についてはその分析が進みはじめたのは筆者の知る限りここ10年程であり、まだ盛んであるとは言えない現状にある。また、分析対象も強い人体毒性を有する物質、特に発ガン性を有する物質や農薬、光化学スモッグの原因物質などに限られている。しかし、大気中には無数の化学物質が存在しており、これらによる長期的な暴露影響はいまだ解明されておらず将来予測できない影響がでてくる可能性もある。冷媒として使われてきたフロンガスがオゾン層を破壊するおそれがあることがわかったのは合成されてから40年近くも後のことであった。また、農薬として優れた性質を持ち農業技術の発展に寄与してきたヘキサクロロベンゼン（HCB）やヘキサクロロシクロヘキサン（HCH）などの有機塩素系農薬が人体に蓄積され、発ガン性や奇形の原因となるとわかったのも、これらが既に大量に散布されてから後のことであった。化学物質は人類の生活の質の向上に大きく貢献してきたことは言うまでもないことだが、その反面、目に見えない影響を人の健康に与えている可能性がある。しかし、日常生活に深く関与している化学物質の使用を簡単に放棄することができない以上、これらの毒性を正しく把握し人の生活環境における挙動を注意深く見守っていく必要がある。また毒性の評価は客観的な冷静な目になされねばならない。清掃工場から排出される粉塵や一般環境の粉塵にダイオキシンが含まれているのは環境に携わっている人間であれば周知の事実であるが、濃度は空気1m³あたりに数pgのレベルでしかない。しかし、一旦、メディアが、これを扱った場合、大きな関心を引き起こしてしまう。しかし、ダイオキシンはフェノール樹脂と塩化ビニルが燃焼すればいとも簡単に生成してしまう物質でもあり、タバコ煙にさえ含まれている。人が一日にどれだけの量の化学物質を摂取しているのかを正確に把握し、それを評価し、その情報を一般にオープンにしていくことは環境化学者にかせられた使命でもある。そのためには精度の高い分析法の開発が必要となってくる。本研究では大気中の微量化学物質の簡易な分析方法として気固採取、加熱脱着法に着目し、その応用を検討してきた。分析対象にしたのは蒸気圧の

低い微量物質である。毒性が強くしかも残留性の強い物質の多くは疎水性であるため、人体が摂取した場合、臓器や脂肪に蓄積し代謝されにくい。また、魚介類に生物濃縮されるため食物連鎖の問題も生じることになる。本研究で分析対象にした有機塩素系農薬はこの範ちゅうに属する。これらの物質は大気中での濃度が非常に低く空気1m³あたりにpgレベルしかない。そのため、現在の一般的な分析方法では分析機器感度に制約がある以上、1000m³以上の大量の試料の濃縮を行う必要がある。そのため、試料の採取装置が大型となり、さらに電源も必要であるため、採取場所は限られたものとならざるを得ない。一方、気固採取法の最も優れた点は携帯性である。これは、大気試料の採取地点が交通や電源などが完備された地点だけではなく山間や離島などのバックグラウンド的な場所での採取も必要となる場合が多いことからみても特に重要な要素である。また、現在、問題となりつつある室内環境の調査には本法が有力な分析方法となる。しかしこの方法は揮発性の物質の分析のみしか利用されていなかった。蒸気圧の低い成分は加熱脱着に時間がかかり脱着されたピークがクロマトグラムではブロードとなり、定量不能となる場合が多かった。そのため気固採取法は揮発性成分の分析のみにしか利用できないというのが大気環境科学の分野では常識であった。分解能がパックドカラムと比べて格段に大きいキャピラリカラムが開発されてから加熱脱着する成分をこれで分離、分析しようとする試みが、なされてきたがその際にも、分析のターゲットは揮発性物質のみであった。しかし、序論でも述べたように、蒸気圧の低い物質は大気中の濃度が低いため、かえって、他のマトリックスの影響を受けにくいという利点がある。そこで、本研究では、これら蒸気圧の低い物質の分析に気固採取、加熱脱着法を応用することを試みた。

次に、各章の内容を要約する。

第1章では大気中の化学物質がどんな状態で存在しているかを解説した。大気中のガス状の化学物質の濃度は粒子状に比較して非常に高い。それは、これらの発生に化石燃料が大きく関与しているためである。化学プラント、車両、ガソリンスタンド、塗料、溶剤等の他、タバコ煙、家庭用品等、これらの発生源は多種多岐に渡っている。常に安定した供給源があるため、ガス状物質の大気中濃度が高くなるのに比べ、粒子状物質に吸着した化学物質は蒸

気圧が低いため大気中に放出されにくい。しかし、低濃度でありながら、これらの物質の大気中の挙動に関心が集まっているのは、ガス状物質は呼吸によって人の肺に取り込まれても速やかにガス置換され排出されるが細かな粒子は人の肺の奥まで進入し沈着するからである。そのため、人に与える影響はガス状物質よりはるかに大きいと考えられており、それに関連する大気中の浮遊粒子への化学物質の吸着現象を解明する様々な試みがある。また、本章ではこれらの物質の分析方法を解説した。大気試料の採取法について説明したのは、これが分析方法の中で大きな比重を占めているからである。そのなかで気固採取法は最も簡易な方法である。加熱脱着法と組み合わせることで採取と分析が直接リンクするからである。しかしこの分析の欠点は溶媒抽出する方法と比べて再分析ができないこと、分析操作に習熟性が必要な点である。また、本研究の目的である加熱脱着法とキャピラリGC分析を組み合わせる分析方法についてその基本的な理論と意義について述べた。

第2章では加熱脱着した成分をキャピラリカラムで分析するため、システムの結合方法について検討した結果を述べた。本章では2つのシステムを作製した。システム1は、ワイドボアタイプのキャピラリカラムとリンクさせる方法であり、システム2は、ワイドボアカラムに比べて、より分解能の高いキャピラリカラムにリンクさせるシステムである。更に、本システムが高沸点成分に対してどれぐらいの沸点の物質まで脱着可能であるかを検討するために、C11からC34までの炭化水素類を指標として脱着実験を試みた。その結果、試料添加した成分は全て脱着され、蒸気圧の低い成分に対する分析に本システムが有効であることがわかった。

第3章以降では本システムを使って、大気中の化学物質の定量への応用として、揮発性の低い物質であるニトロベンゼン類と有機塩素系農薬の分析を行った例について述べた。

第3章では染料の中間体として、大量に使用されてきたニトロベンゼン類の分析法の開発について述べた。従来法としてはパックドカラムを使用した加熱脱着法が報告されていたが、脱着ピークがブロードとなるため、検出感度も悪く、環境大気からの検出例はなかった。そこで、本法をニトロベンゼン類の分析に応用したところ、従来法に比べ感度が10倍以上、向上した。それを環境分析に応用したところ、ニトロベンゼン類が全ての試料から検出され

た。なお、本法は環境庁の化学物質環境調査の一環として、分析法の開発を依頼されたものであり、本法により国内全域での大気中のニトロベンゼン類の環境調査が行われた。

また、第4章ではシロアリ駆除剤として長期間、使用されてきたクロルデン類の分析に本法を応用した結果について述べた。有機塩素系農薬であるクロルデン類はその残留性と発ガン性が問題となった物質である。この物質は食品、水、底質、生物、母乳などから検出され広く環境を汚染していることから1987年に環境庁により特定化学物質に指定され、その使用及び製造が禁止された。クロルデン類は常温では固体の物質であるため報告されている分析方法は気固採取、溶媒抽出、GC-ECD分析が一般的であったがECD分析ではクロマトグラムにピークが多数出現し定量の精度が悪かった。そこで本法をクロルデン類の分析に応用したところ、高感度で選択的な分析が可能であることがわかった。また従来法では検出感度からみて定量が難しかった大気中のクロルデン類の分析も可能であった。そこで、本法を室内空気と環境大気の分析に応用したところ、クロルデン類散布後、3年を経過した家屋でも室内空気の濃度が環境大気のそれと比較して200倍以上となり未だにクロルデン類が室内環境に残留していることがわかった。また、本法がクロルデン類のような蒸気圧の低い物質の分析が有効であることがわかり本法をクロルデン類と蒸気圧の類似した他の有機塩素系農薬のHCB、HCHと、DDTの生物代謝物であるp,p'-DDEの分析に応用した。その結果を第5章で述べた。これらの物質は地球レベルで汚染が進行しており、その大気中での挙動が注目されている物質である。回収実験の結果から本法により高感度で選択的な分析が可能とわかり本法を使って市内大気中の有機塩素系農薬の日変動を調査した。これらの物質の分析は従来法では大変な労力を伴うために日変動を追跡した報告はほとんどない。約1ヶ月間、大気中の有機塩素系農薬を分析した結果、いずれも大きな日変動を示した。そこで、日変動の原因を調査するために測定期間中の風向、風速、降水等の気象要素との関係を検討したところ、風速が日変動と相関を持つことがわかった。これらの物質は都市大気中では、拡散による通常の濃度変動を起こしていることが推定された。

以上、述べたように、本法により従来の気固採取、加熱脱着法では分析が不可能と考えられていた蒸気圧の低い成分が精度よくかつ簡便に定量できることがわかった。また、本法を

大気中の化学物質の分析に応用することにより、ガス、粒子の区別なく、トータルに大気中の濃度を評価することが可能となり化学物質を人が呼吸により摂取している量を簡単に推定することができるものと考えられる。

さらに、本法の応用面は様々であり、サンプラーをより小型化することで屋外、室内を問わず、あらゆる場所での試料採取と分析が可能となる。化学物質による環境あるいは人への影響をより深く考察するためには多数のデータの集積が必要である。本法を自動サンプラーと組み合わせることで、それも可能となる。また、本研究では吸着剤としてTenax樹脂のみを使用した結果について述べたが、現在では、吸着剤はこれ以外にも多数開発されているため、今後、これらの性能を検討し、より優れた吸着剤を選択し開発していくことも必要である。

最後に、本法が、大気中の化学物質を分析するための一助となり、他の環境大気の研究者に、わずかでも利用していただけたら筆者の望外の喜びである。

謝辞

本研究を遂行するに当り、終始適切な御助言や励ましの言葉を戴くと共に論文作成のご指導に当たって下さいました九州工業大学教授原泰毅先生に心からの感謝の意を表します。

本論文の内容について、御多忙の中、時間を割いて、御指導、御鞭撻、御検討を戴きました九州工業大学教授の加藤安彦先生、松野儀三先生、藤崎一裕先生に深く感謝の意を表します。

また、本研究を遂行するにあたり専門的な議論に応じて下さいました北九州市水道局水質試験所原口公子氏、北九州市環境局環境科学研究所貴戸東氏に深く感謝いたします。

論文目録等

第3章の内容については、

1. 山下俊郎、安田祐司、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)

第4章の内容については

2. T. Yamashita, K.Haraguchi,A.Kido,H.Matsushita,"Determination of chlordane in air by gas chromatography with selected ion monitoring",Journal of chromatography,A657,405-411(1993).

第5章の内容については

3. T.Yamashita、K.Haraguchi、A.Kido、Y.Hara、"determination of ambient organochlorine pesticides by thermal desorption method",Analytical Sciences.(in press)