

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—排出量が多い化学物質の水質実態調査—

吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一, 浦山豊弘 (水質科)

【調査研究】

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—排出量が多い化学物質の水質実態調査—

Environmental survey of chemicals with many discharges in public waters

吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一, 浦山豊弘 (水質科)

Toshiyuki Yoshioka, Hiroichi Fujiwara, Shinichi Yamabe, Toyohiro Urayama

要 旨

N,N'-ジメチルホルムアミドや1,4-ジオキサン等の水溶性化学物質と同時分析可能な23種類の化学物質の水質分析法について検討し、公共用水域における環境実態調査を実施した。前処理はタンデム固相抽出、測定はGC/MS-SIMで行った。調査の結果、児島湾水域においてN,N'-ジメチルホルムアミドが比較的高い濃度で検出された。また、低濃度であるが検出率が高かった物質は、p-トルイジンとカンファーであった。

[キーワード：PRTR, 環境調査, GC/MS, 多成分分析]

[Key words : Pollutant Release and Transfer Register, Environmental Survey, GC/MS, Simultaneous analysis]

1 はじめに

「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(化管法)によりPRTR (Pollutant Release and Transfer Register: 化学物質排出移動量届出制度)が平成11年に制定され、特定化学物質の排出量データが明らかになっている^{1, 2)}。図1に示すとおり、N,N'-ジメチルホルムアミドの公共用水域への排出量は減少傾向であるが、全国的にも排出量が比較的多く、2008年度には岡山県下では7,600 kg/年が旭川に排出されていた。N,N'-ジメチルホルムアミドは、第一種指定化学物質に指定され、溶剤(有機合成・ポリ

マー・色素用)や試薬(ホルミル化剤)等の用途がある物質で、常温では水に溶けやすい液体で揮発性があり、環境省が実施した過去の全国調査では最大6,600ng/Lが検出されていた³⁾。

岡山県における水溶性化学物質の環境実態調査はほとんど実施されておらず、今回、水溶性化学物質を含む23物質の多成分分析法を検討し、公共用水域での環境実態を調査したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間及び調査地点

試料採取は、平成22年6月に図2と図3に示す主要な環境基準点48地点で行った。また、図4に示す児島湾水域では、試料採取は平成22年8月にも2回行った。水試料の採取は、橋の場合は流心で、堰と児島湾水域は護岸からバケツを用いて採取した。

2.2 分析方法

既存の分析法^{4, 5, 6, 7)}をもとにN,N'-ジメチルホルムアミドと1,4-ジオキサンを含む23物質の多成分分析法を検討した。対象物質を表1に、分析フローを図5に示す。固相抽出はあらかじめコンディショニング(ジクロロメタン5mL, アセトン10mL, 精製水15mL)したSep-

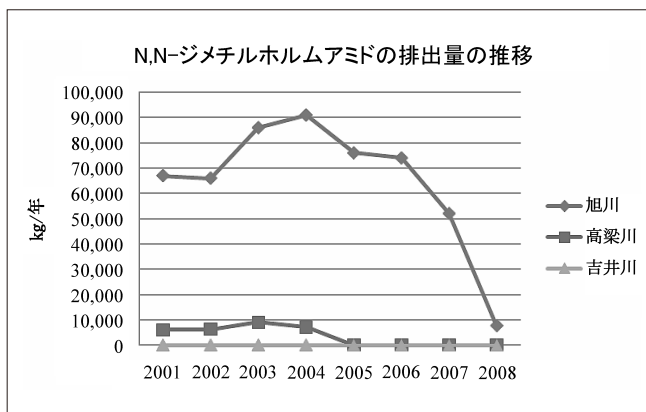


図1 N,N'-ジメチルホルムアミドの公共用水域への排出量 (岡山県環境管理課HP²⁾から作成)

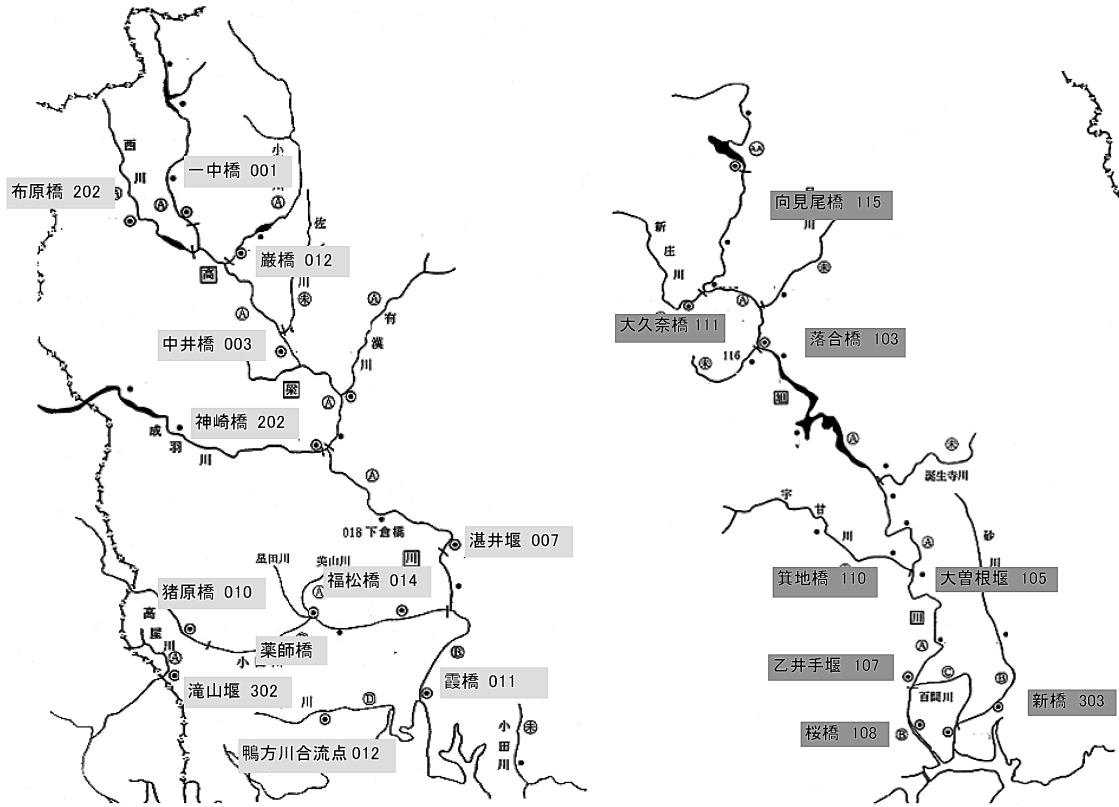


図2 調査地点(高梁川水系, 旭川水系)

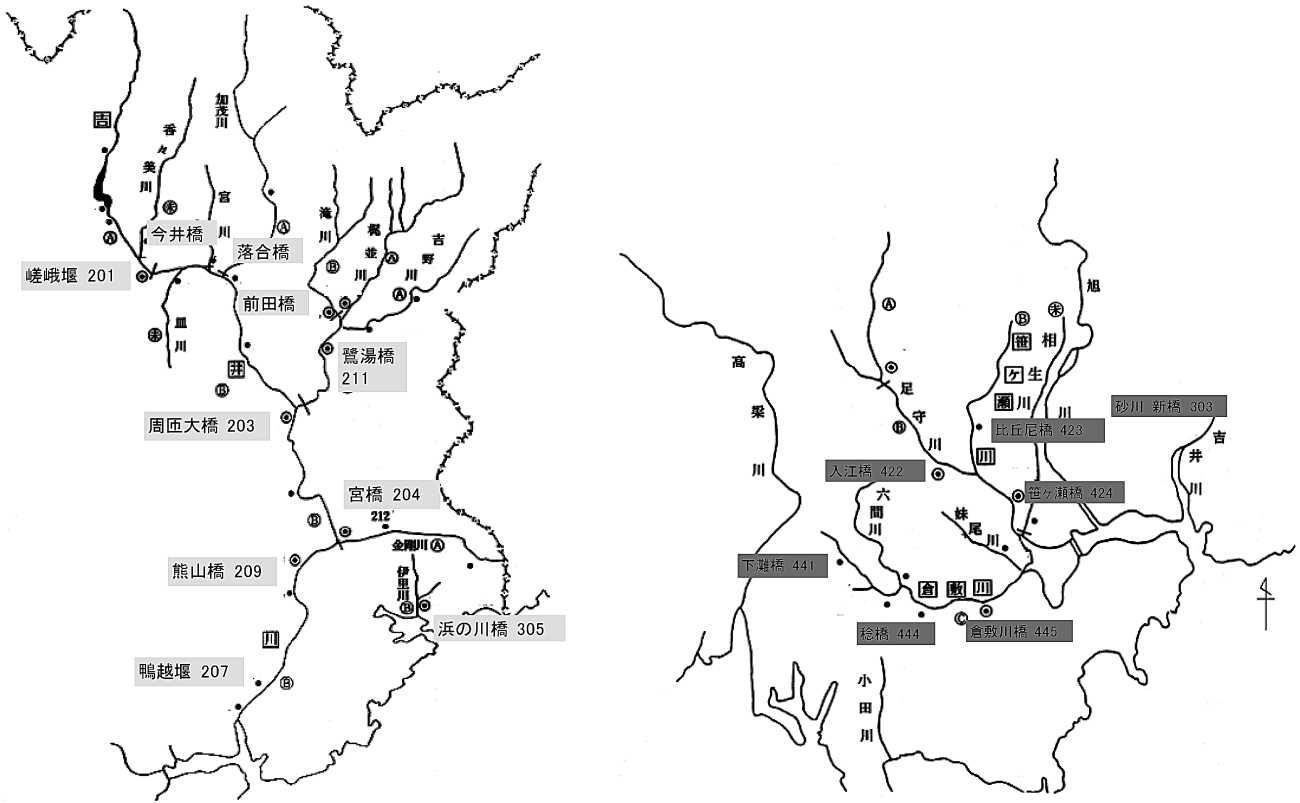


図3 調査地点(吉井川水系, 児島湖流域)



図4 調査地点(児島湾水域)

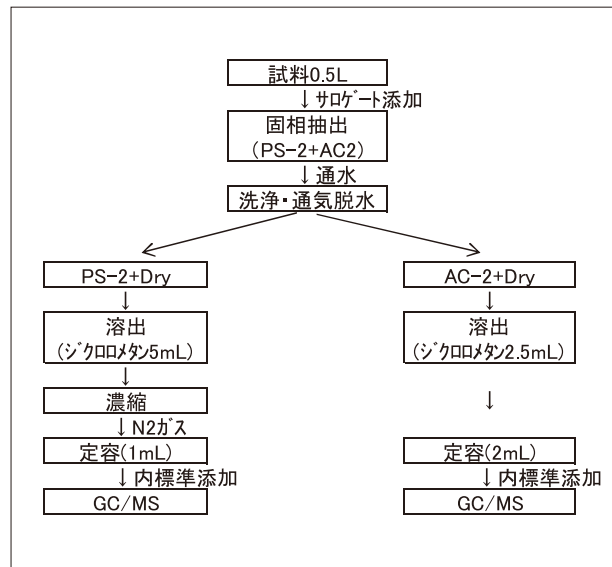


図5 分析フロー

表1 対象物質

対象物質	定量イオン (Q)	参照イオン (I)	サロゲート 又は内標準	定量イオン (Q)	検出下限値 (ng/L)
1,4-Dioxane	88	58	1,4-Dioxane-d8	96	100
N,N-dimethylformamide	73	44	N,N-dimethylformamide-d7	80	40
ethylbenzene	91	106	ethylbenzene-d10	98	20
1,3,5-triethylbenzen	147	133			20
p-dichlorobenzene	146	148			20
1,3,5-trichlorobenze	180	182			20
(+)-Camphor	95	152			10
2MIB	95	107	2MIB-d3	110	10
1,2,4-trichlorobenze	180	182			20
1,2,3-trichlorobenze	180	182			20
naphthalene	128	127	naphthalene-d8	136	20
geosmin	112	55	geosmin-d3	115	10
p-toluidine	106	107			2
m-toluidine	106	107	o-toluidine-d9	112	2
2,6-dimethylpyridin	107	106			5
2-ethylpyridin	106	107			5
2,4-dimethylpyridin	107	106			5
2,3-dimethylpyridin	107	106			5
3-ethylpyridin	107	106			5
4-ethylpyridin	107	106			5
3,5-dimethylpyridin	107	106			5
3,4-dimethylpyridin	107	106			5
N-methylanilin	106	107			5

Pak PS-2 (waters社製 265 mg) と AC-2 (waters社製 400 mg を 2 個) を連結し、試料水を通水した後、精製水で洗浄し、通気脱水した。それぞれの固相カートリッジカラムを種類ごとに分けて、固相の下に Dry カートリッジカラム (ジーエルサイエンス社製, InertSep Slim J Dry 2.8g) を取り付け、ジクロロメタンで目的物質を溶出しながら脱水を行った。AC-2 には N,N-ジメチルホルム

アミドと 1,4-ジオキサンが溶出し、その他の 21 物質は PS-2 に溶出した。AC-2 溶出液は、対象物質が揮発しやすいことから濃縮操作は行わず、2mL に定容した。

GC/MS の測定条件を表 2 に示す。d 体がある物質はサロゲートを内標準とし、d 体がない物質は保持時間が近い内標準で定量した。また、内標準は、サロゲートの回収率の計算に用いた。

表2 GC/MSの測定条件

〔GC/MS条件〕	
GC/MS	: GC: Agilent7890, MS: JMS-Amsun
使用カラム	: DB-WAX 30m,0.25mm,0.5um (J&W)
カラム温度	: 50°C(2min)-5°C/min-160°C(0min)-10°C/min-200°C(5min): 33min
注入口温度	: 200°C
注入方法	: スプリットレス(パージ開始時間1.5min)
注入量	: 1 μL
キャリアーガス	: ヘリウム 1 mL/min(定流量)
インターフェース温度	: 200°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化電圧	: 70eV
検出モード	: SIM

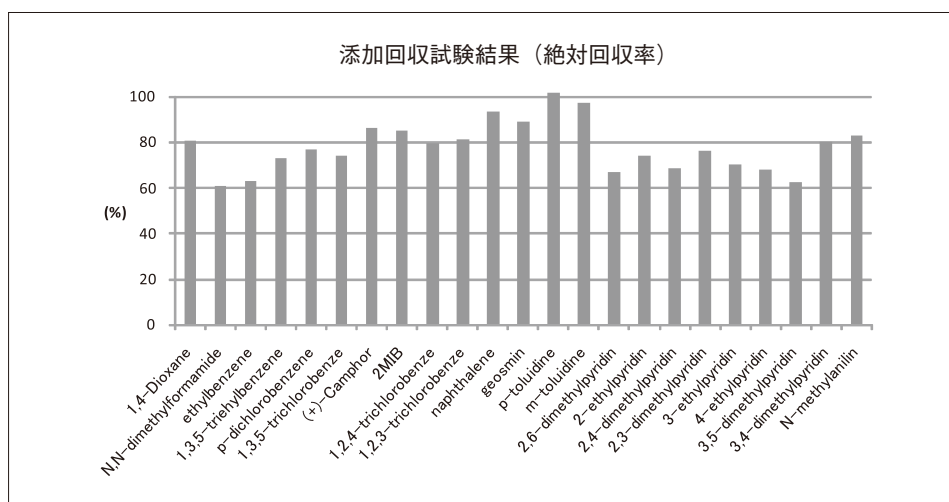


図6 添加回収試験結果

2.3 添加回収試験

精製水 0.5Lに標準物質を 200ng添加し、分析フローに従い前処理を実施した後、GC/MSで測定した。定量は内標準を用いて絶対回収率を計算した。

3 検討結果及び考察

3.1 添加回収試験結果

図6に添加回収試験時の対象物質の絶対回収率を示す。対象物質はいずれも揮発性が比較的高く、濃縮時の損失が考えられたが、すべての物質の絶対回収率は60%以上であった。実際の分析では、1,4-ジオキサン及びN,N-ジメチルホルムアミド、エチルベンゼン、2-メチルボルネオール(2-MIB)、ジェオスミンはサロゲートによる定量を行った。なお、水試料におけるAC-2からのサロゲートの回収率は、1,4-ジオキサン-d₈が平均94%、N,N-ジメチルホルムアミド-d₇が平均80%であり、ジクロロメタン 2mLで溶出することに特に、問題はなかった。

3.2 公共用水域の検出状況

検出率の高かった物質は、p-トルイジン(検出率50%)、N,N-ジメチルホルムアミド(検出率44%)、カンファー(検出率21%)であり、その結果を図7～9に示す。その他の物質はほとんど検出されなかった。

p-トルイジンにはo-トルイジンとm-トルイジンの異性体があり、トルイジンとして化学物質排出把握管理促進法で第一種指定化学物質に指定され、水質汚濁に係る要調査項目に選定されている。P-トルイジンの主な用途は、添加剤、色素(塗料、顔料)、有機合成原料等である。最も高い濃度であったのは、旭川水系宇甘川(集水域は吉備高原)の高津橋で37ng/Lが検出された。里見川の鴨方川合流点(浅口市)や高屋川の滝山堰(井原市)でもほぼ同じレベルで検出されていた。また、児島湾水域では低濃度ではあるが、いずれの地点からも検出されており、これらの水域には何らかの発生源があるものと推察された。なお、既報⁷⁾ではo-トルイジンの最大濃度は吉井川の熊山橋で10ng/L検出されたが、m-トルイジンは

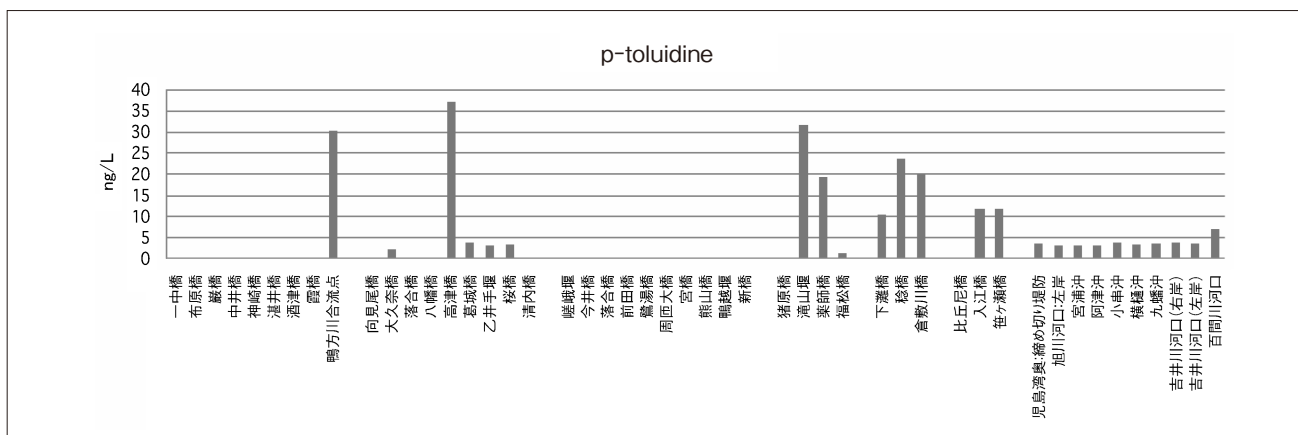


図7 p-トルイジンの検出状況

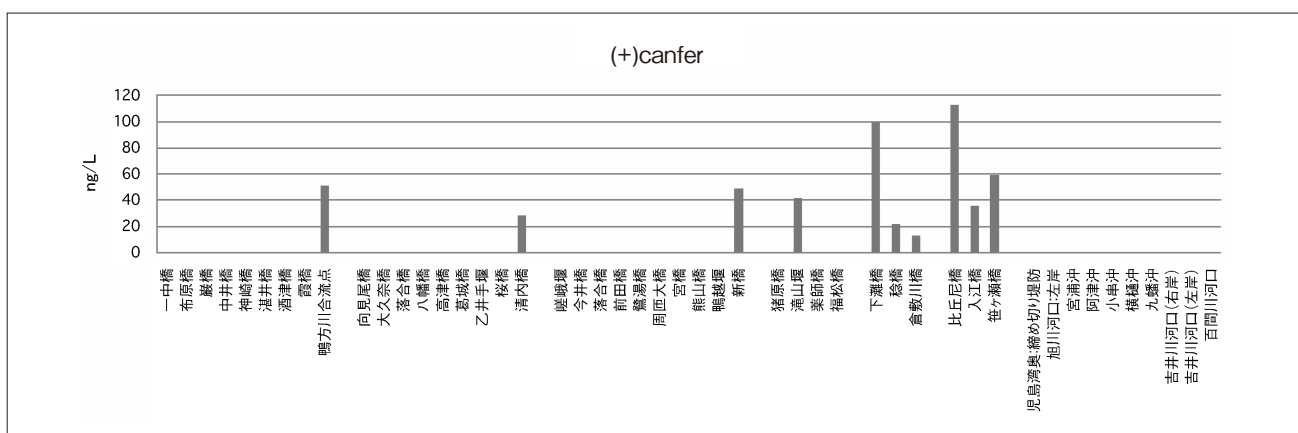


図8 カンファアの検出状況

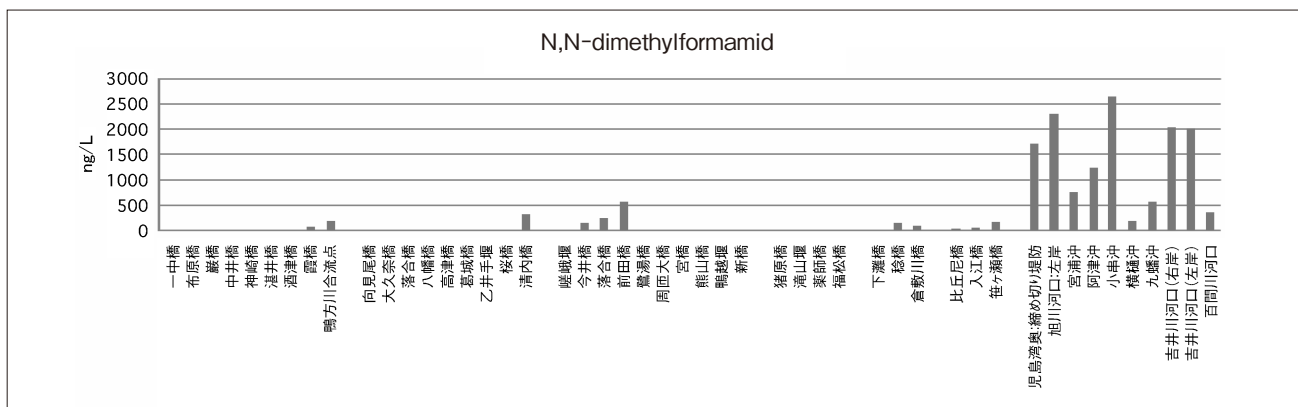


図9 N,N-ジメチルホルムアミドの検出状況

ほとんど検出されなかった。環境省の化学物質の環境リスク評価⁸⁾では、p-トルイジンの水質最大濃度(PEC)が0.006 $\mu\text{g/L}$ 未満、PNEC(予測無影響濃度)が0.11 $\mu\text{g/L}$ であることから、PEC/PNEC比が0.05未満となり、生態リスク評価は現時点では必要ないとしている。今回検出された最大値でPEC/PNEC比を計算すると、0.34となり、0.1を超過するが1未満であることから情報収集

に努める必要があると考えられるレベルにあり、今後も継続的な環境調査が必要と考えられた。

カンファアはクスノキの精油の主成分であり、防虫剤や医薬品、ニトロセルロースの可塑剤等の用途がある。最も高い濃度は、笹ヶ瀬川の比丘尼橋(岡山市)で110ng/Lが検出された。検出された地点は、倉敷川の3地点、笹ヶ瀬川水系の3地点、里見川の鴨方川合流点、

百間川の清内橋、砂川の新橋等であり、いずれも小河川の下流域で生活排水の影響を強く受けている地点であった。

N,N-ジメチルホルムアミドの平成22年6月の検出状況は、児島湾水域が最も高濃度で湾出口の小串で2,600ng/Lであった。試料採取時の宇野港の潮位を図10に示す。濃度が2,000ng/Lを超過していた旭川河口及び吉井川河口(児島湾北側)は満潮時に試料採取し、その他の地点(児島湾南側)は干潮時に試料を採取した。この物質の排出源は旭川であるが、潮位を考慮せず試料採取を行ったため明瞭な濃度傾向が見られなかった。

平成22年8月には干潮時及び満潮時に試料採取を再度行い、その時の分析結果を図11に示す。干潮時には、最も濃度が高かったのは旭川河口で600ng/Lであり、児島湾の出口に向かうほど濃度が低下していた。一方、

満潮時は横樋が270ng/Lと最も高く、6月に最高濃度を示した湾出口の小串は40ng/Lであった。6月と8月の濃度を比較すると最大で70倍以上の差が見られ、採取時期や潮位の状況により大きな差があった。

環境省の化学物質の環境リスク評価¹⁰⁾ではPECが0.1 μ g/L未満、PNECが71,000 μ g/Lであることから、PEC/PNEC比が0.000001となり、生態リスク評価は現時点では必要ないとしている。今回検出された最大値でPEC/PNEC比を計算すると、0.00004となり、児島湾水域でも現時点で生態リスク評価は必要ない結果となった。しかし、今回検出された濃度は過去の調査と比較して同等レベルの濃度であり、PRTRデータから排出量は減少しているが、検出された濃度の変動が大きいことから、今後も継続的な環境調査が必要と考えられた。

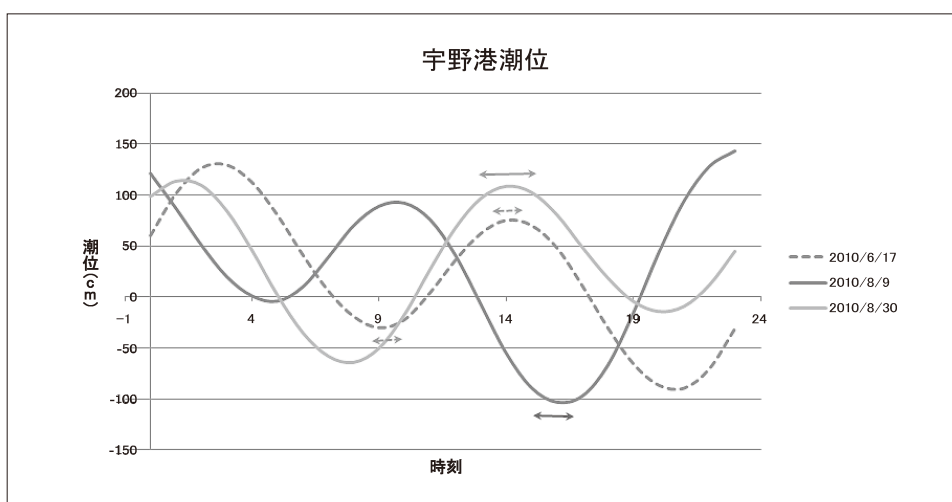


図10 試料採取時の潮位(気象庁HP⁹⁾から作成)

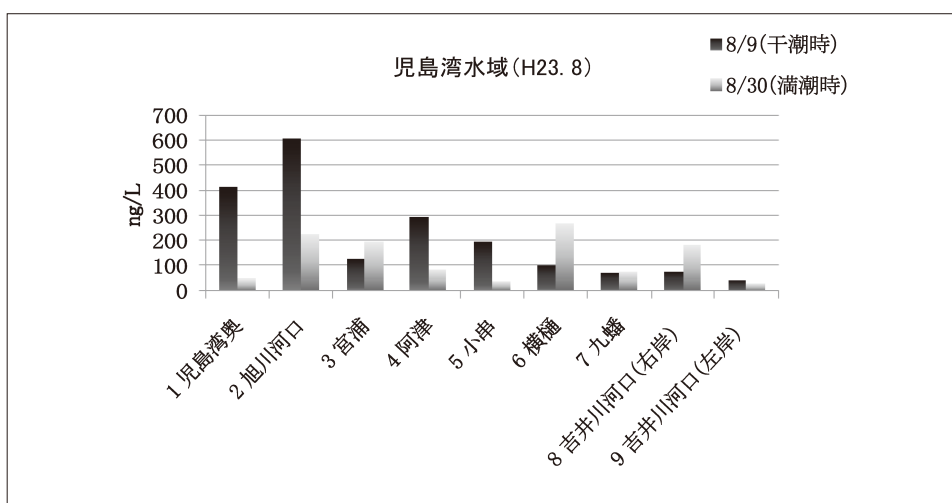


図11 児島湾におけるN,N-ジメチルホルムアミドの検出状況

4 まとめ

N,N-ジメチルホルムアミドと1,4-ジオキサンを含む23物質の多成分分析法を検討し、公共用水域の環境実態調査を実施し、次の結果を得た。

- 1) PS-2とAC-2のタンデム固相抽出による23物質の多成分分析法を検討し、絶対回収率は60%以上であった。
- 2) 公共用水域で検出率が高かった物質は、p-トルイジン、N,N-ジメチルホルムアミド、カンファーであった。
- 3) p-トルイジンは、旭川水系宇甘川の高津橋で最大37ng/Lが検出され、PEC/PNEC比は0.34となり、情報収集に努める必要があると考えられるレベルであった。
- 4) N,N-ジメチルホルムアミドは、児島湾水域で最大2,600ng/L検出され、潮位や採取時期により最大50倍程度の濃度差があった。
- 5) N,N-ジメチルホルムアミドのPEC/PNC比は0.00004となり、児島湾水域でも現時点で生態リスク評価は必要ないと考えられるレベルであった。

文 献

- 1) PRTRインフォメーション広場：環境省環境保健部環境安全課
<http://www2.env.go.jp/chemi/prtr/prtrinfo/index.html>
- 2) PRTRデータの公表について：岡山県環境管理課

http://www.pref.okayama.jp/seikatsu/kankanri/prtr/prtr_kouhyou.htm

- 3) 環境省環境保健部環境安全課：平成18年度版化学物質と環境，2007
- 4) 門上希和夫，佐藤健司，古賀実：14種の水溶性化学物質による北九州地方の水環境汚染，環境化学，Vol.3，No.1，pp.15-23，1993
- 5) 環境庁環境保健部環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告書(N,N-ジメチルホルムアミド：新潟県保健環境科学研究所)，pp.141-152，1998
- 6) 安部明美：1,4ジオキサンによる水環境汚染の実態と施策—地方試験研究機関の仕事に着目して—，神奈川県環境科学センター研究報告，29，53-63，2006
- 7) 吉岡敏行，剣持堅志，藤原博一，中桐基晴，前田大輔：有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究—GC/MSを用いた水質中トルイジンとメチルナフタレンの同時分析法の検討—，岡山県環境保健センター年報，No.34，41-50，2010
- 8) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第5巻，2006
- 9) 気象庁：潮汐・海面水位のデータ
<http://www.data.kishou.go.jp/db/tide/dbindex.html>
- 10) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第1巻，2002