

水質汚濁における化学物質に関する研究 (その2)

—都内河川内湾の水質、底質、魚類中のニトロベンゼン およびクロロトルエンについて—

津久井 公 昭 西井戸 敏 夫

1 はじめに

都内環境水域における化学物質に関する研究を、従来より行っているが、前報¹⁾に引き続き、本報では、ニトロベンゼンとクロロトルエンについて報告する。

ニトロベンゼンは、染料・香料中間物、酸化剤、溶剤、塵埃防止剤などとして、年間約5万トン(1974年)生産されている。²⁾ 環境調査について、環境庁の調査報告²⁾³⁾の中から、都に関する部分をまとめて、表1に示す。

表1 ニトロベンゼンの調査報告

採取年月日	調査地点	水質 (ng/ml)	底質 (μg/g)
52. 1. 10	多摩川大師橋上100m	0.39	<0.003
	多摩川大師橋直下	0.64	"
	多摩川河口	0.72	"
52. 3. 16	多摩川河口 (4地点)	<0.4	0.31~0.74
	荒川河口 (4地点)	"	0.56~1.9
52. 11. 16	多摩川河口 (4地点)	0.4~3.4	<0.011 ~<0.013

⁴⁾ ニトロベンゼンの環境試料の分析法として、劍持らは、試料に硫酸銅を添加し、改良型精油定量器を用いて水蒸気蒸留・抽出し、フロリジルカラムでクリーンアップ後、ECD付ガスクロマトグラフ(以下GC-ECD法と記す)で定量する、という方法を報告している。本報では、溶媒に関して、ベンゼンの代わりにヘキサンを使用した他は、基本的には、この方法に従って行った。

クロロトルエンには、o-, m-, p-の3種の異性体があるが、工業用としては、o-とp-の混合物が用いられる。用途は溶剤、有機薬品・染料製造の中間物などである。⁵⁾ 環境庁の分析法検討項目⁶⁾であるが、環境調査の報告はない。

クロロトルエンの分析法については、ニトロベンゼンと同時に抽出、クリーンアップを行うことを前提に検討し、定量は、ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリー:MID法(以下GC・MS-MID法と記す)で行った。

2 分析法の検討

環境試料を分析する場合、クリーンアップ操作で、できるだけ夾雑物を除去する必要がある。劍持ら⁴⁾はフロリジルカラムを使用したクリーンアップにおいて、ベンゼン(2%エーテル含有)を用いて、溶出の最初からの画分をとっている。ヘキサン(2%エーテル含有)を用いた場合、ニトロベンゼンは、80mlまでは溶出し始めない。従って、ヘキサンを使用して、溶出の初めの画分を捨てれば、クリーンアップ効果を高くすることができる。また、クロロトルエンは、溶媒がヘキサンでも、ベンゼンでも、ほとんど吸着されず、速やかに溶出する。従って、クロロトルエンの場合は、夾雑物を溶出する力の弱いヘキサンを使用の方が有利である。以上の結果などから、クリーンアップは、まずヘキサン60mlでクロロトルエンを溶出させ、次いでヘキサン(20%エーテル含有)40mlを流して捨て、引き続き160mlでニトロベンゼンを溶出させることとした。

ニトロベンゼンの定量に関し、GCカラム充てん剤は試料の分析においても分離が良好であった、DC-200およびPoly I-110とした。

クロロトルエンについては、安藤ら⁷⁾が、試料を窒素でばっ気して、TENAX・GCに吸着させた後、加熱してGC-FIDに導入し、定量する方法を報告している。この方法では、試料の全量を注入するため、水質 200 mlを用いた場合、0.5ng/mlまで検出することができる。溶媒抽出では、最終液量を5mlとして、GC注入量を5 μ lとすると分析量が $1/1000$ になり、結果的に検出限界が高くなる。加えてGC-FID法は選択性が良くない。このためGC・MS-MID法で定量することとした。定量にあたって、o-, m-, p-の分離は行わず、相対感度がほぼ同じであることから、p-クロロトルエンを標準として用い、GCカラム充てん剤は、DC-200を使用した。

3 分 析 法

上述の結果をもとに、分析法を下記のように定めた。

(1) 試 薬

標準溶液：ニトロベンゼン 0.02~0.2 μ g/ml, p-クロロトルエン 0.05~0.5 μ g/mlのヘキサン溶液。

ヘキサン：残留農薬分析用。

エーテル：残留農薬分析用。

無水硫酸ナトリウム：特級。

フロリジル：60/100メッシュ、130℃で1晩活性化後使用。

精製水：蒸留水1 ℓ をヘキサン 100 mlで洗浄後、加熱して、水 200 mlを蒸散させたもの。

硫酸銅溶液：特級硫酸銅 (Cu SO₄ · 5 H₂O) 10gに精製水 110 mlを加え、加熱して水20mlを蒸散させたもの。

(2) ガスクロマトグラフ等の条件

ア ニトロベンゼン

GC：島津GC-4 BM, ECD (Ni-63)。

(ア) 分析条件 1

充てん剤：10% DC-200, Chromosorb W (AW-DMCS)。

カラム：3 mm ϕ × 3 mガラスカラム。

カラム温度：130℃。 検出器温度：200℃。

キャリアーガス：N₂, 30ml/min。

(イ) 分析条件 2

充てん剤：3% Poly I-110, Chromosorb W (AW-DMCS), 60/80メッシュ。

カラム：3 mm ϕ × 3 mガラスカラム。

カラム温度：110℃。 検出器温度：185℃。

キャリアーガス：N₂, 30ml/min。

イ クロロトルエン

GC・MS：島津GC・MS-LKB 9000, MID法。

充てん剤：10% DC-200, Shimalite W, 60/80メッシュ。

カラム：3 mm ϕ × 2 mガラスカラム。

カラム温度：140℃。

キャリアーガス：He, 10ml/min。

セパレーター温度：200℃

イオン源温度：250℃。 イオン化電圧：70eV。

トラップ電流：60 μ A。 加速電圧：3.5 kV。

m/e：126, 76。

(3) 水質の分析法

試料 1 ℓ をフラスコ 1 ℓ にとり、ヘキサン 10mlを加え、改良型精油定量器に取り付けて、1時間蒸留する。抽出管中のヘキサン層と水層を抜き出し、水層はヘキサン 10mlで抽出して、ヘキサン層を合せる。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウム 1gで脱水した後、KD濃縮器で5mlに濃縮する。次いで濃縮液をカラム (1.5cm ϕ × 30cmクロマト管にフロリジル 10gを湿式法で充てんし、上部に無水硫酸ナトリウム 5gを積層したもの)に入れ、溶出速度を毎秒 1滴とし、最初にヘキサン 60mlで展開する。次いで、20%エーテル含有ヘキサン 200mlで展開し、初めの40mlは捨て、次の160mlをとる^{注)}。それぞれの画分をKD濃縮器で5mlに濃縮した後、ヘキサン画分は、GC・MS-MID法でクロロトルエンを、20%エーテル含有ヘキサン画分は、GC-ECD法でニトロベンゼンを定量する。

(4) 底質の分析法

湿泥 10gをフラスコ 1 ℓ にとり、精製水 300mlおよび硫酸銅溶液 1mlを加え、おだやかに振り混ぜた後、ヘキサン 10mlを加える。以下、水質と同様の操作で分析する。

(5) 魚体の分析法

注) 水質の場合は夾雑物質が少ないため、このクリーンアップを省略しても定量できることが多い。ただし、ニトロベンゼンまたはクロロトルエンと保持時間の一致するピークが検出されたときは、クリーンアップを行って定量する。

可食部10gを円筒形ガラス容器50mlにとり、精製水30mlを加え、ホモジナイザーで細断した後、フラスコ1ℓに移し入れる。以下、底質と同様の操作で分析する。

(6) 検出限界

検出限界は、クロマトグラムのベースラインノイズの2倍とすると、ニトロベンゼンについては、水質0.04ng/ml、底質および魚0.004μg/g、クロロトルエンについては、水質0.02ng/ml、底質および魚0.002μg/gである。

4 添加回収実験

添加回収実験の結果を表2に示す。

表2 添加回収率

試料	ニトロベンゼン		p-クロロトルエン	
	クリーンアップ前	全操作	クリーンアップ前	全操作
精製水	93.6 (913~976)	82.7 (791~866)	95.3 (924~983)	89.5 (894~897)
河川水	91.2 (897~938)	-	96.6 (954~984)	-
底質	88.9 (867~904)	80.2 (79.2~81.8)	-	81.7 (805~834)
魚	-	87.7 (87.0~88.0)	-	87.3 (86.4~87.8)

(検体数 3)

5 調査結果

水質および底質の調査地点は、ニトロベンゼンについては、前報¹⁾と同じであり、クロロトルエンについては、その中で、東西線鉄橋、篠崎水門、新葛飾橋、瑞穂水門、葛西小橋、内匠橋、葛西橋、新荒川大橋、両国橋、志茂橋、金杉橋、夫婦橋、大師橋、調布取水堰、和田橋、野川、高幡橋、東秋川橋、鶴間橋、ST8、ST11、ST22、ST25、ST35の24地点である。魚類は、江戸川および多摩川の河口部で、投網により捕獲した(表3)。

分析の結果、水質、底質、魚類の全試料において、ニトロベンゼンおよびクロロトルエンは、検出されなかった。

表3 魚類分析結果

採取地点	種類	ニトロベンゼン		クロロトルエン	
		検体数	分析値	検体数	分析値
江戸川河口	セイゴ	4	ND	1	ND
	コノシロ	4	"	1	"
	ボラ	1	"	1	"
	セシボラ	1	"	1	"
多摩川河口	フッコ	1	ND	1	ND
	コノシロ	4	"	1	"
	ボラ	1	"	1	"
	イナ	4	"	1	"

ND:ニトロベンゼン 0.004μg/g以下

クロロトルエン 0.002μg/g以下

6 まとめ

都内環境水域における、化学物質による環境汚染の実態を把握する目的で、ニトロベンゼンとクロロトルエンについての調査を行った。分析に関しては、ニトロベンゼンとクロロトルエンを同時に分析できるように検討し、改良型精油定量器を用い、水蒸気蒸留・溶媒抽出を行い、フロリジルカラムでクリーンアップした後、ニトロベンゼンは、GC-ECD法で、またクロロトルエンは、GC・MS-MID法で定量という方法で行った。

調査の結果は、水質、底質、魚類について、それぞれ不検出であった。検出限界は、ニトロベンゼンについては、水質0.04ng/ml、底質および魚0.004μg/gであり、クロロトルエンについては、水質0.02ng/ml、底質および魚0.002μg/gである。

参考文献

- 1) 西井戸敏夫、津久井公昭:東京都公害研究所年報、119 (1982)。
- 2) 環境庁:昭和53年版ケミカルアセスメント・リアルレポート 化学物質と環境、20, 364 (1978)。
- 3) 環境庁:昭和52年版ケミカルアセスメント 環境における化学性物質の存在、131, 133, 136, 137 (1977)。

- 4) 劍持堅志, 松永和義, 石田立夫: 岡山県環境保健センター年報, 2, 164 (1978).
- 5) 石橋引毅編: 溶剤便覧, 棋書店, 211, (1967).
- 6) 環境庁: 昭和54年版ケミカルアセスメント・アニ
ユアルレポート 化学物質と環境, 23, (1979).
- 7) 安藤和夫, 村田清康: 第2回環境における化学物質分析法研究発表会講演要旨集, 1, (1979).