

D-2. 海洋汚染物質の海洋生態系への取り込み、生物濃縮と物質循環に関する研究

(1) 海洋汚染物質の物質循環と発生源に関する研究

① 海洋汚染物質の起源と挙動の解明

研究代表者

資源環境技術総合研究所

宮崎 章

通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所

水圏環境保全部

宮崎 章

水圏環境保全部 水質計測研究室 富永 衛・田尾博明・今川 隆・

山下信義

平成2-6年度合計予算額 51,397千円

(平成6年度予算額 10,881千円)

[要旨] 海洋汚染物質の挙動や発生源を推定する手法として、鉛の同位体比並びに有機塩素化合物の異性体分布を指標とするフィンガープリント法を開発し、日本近海や大洋域の海水及び底質に適用した。その結果、東京湾など産業活動の活発な沿岸域の鉛同位体比は太平洋の海水中の鉛同位体比と大きく異なっており、この同位体比の相違を検討することにより産業活動の影響を推定することができることが分かった。有機塩素化合物ではダイオキシン類に比べて環境中に広く分布しているにもかかわらず、未知な部分が多いポリ塩素化ナフタレンの起源を解明するため、その異性体ごとのスタンダードを合成して分析法を確立すると共に、様々な発生源における異性体分布のデータベースを作った。実際の底質試料を分析して、各発生源の異性体分布と比較することにより、洞海湾、京浜運河、鶴見側などの比較的高濃度の汚染が確認された地域のポリ塩素化ナフタレンは、焼却施設由来のものではなく、ハロワックスなどかつて化学的に合成されたものが主であることが明らかとなった。又、この異性体分布から環境中では特定の異性体の分解率が高いことも推定された。有機スズ化合物に関しては、分析試料の保存中に吸着やプランクトンによる吸収などが問題となっていたため、試料採取現場にてカラムに濃縮・固定化する方法を開発した。

[キーワード] 海洋汚染、有機スズ化合物、鉛、有機塩素化合物、排出源

1. 序

産業活動の進展に伴い、有害産業廃棄物や有害化学物質の種類や量が増大し、それらによる海洋汚染が問題となっている。これらの有害物質は、生物濃縮によって人間の日常生活にまで悪影響を及ぼすことが懸念されている。従って、有効な対策を講ずるためには、海洋環境中に存在する有害物質の量や存在状態を把握すると共に、これらの有害物質の挙動や、排出源などを解明する必要がある。

2. 研究目的

有機スズ化合物の高感度分析手法を開発するとともに海水、沿岸底質などの有機塩素化合物及

び鉛の各々について異性体分布または同位体分布を分析し、排出源のパターンと比較して排出源の寄与を推定する手法を明らかにすることを目的とした。

3. XAD-2樹脂による海水中有機スズ化合物の分離濃縮法

(1) 実験方法

有機スズ化合物の分析にカラムを適用した例の大半は、試料精製処理のためのプレカラムとしての利用法であり、試料を直接濃縮して分析するための手段としている研究例は少ない。低交換容量の陽イオン交換樹脂（CHP-20）を詰めたカートリッジカラムを用い底質や河川中のブチルスズ化合物の分析を行っている例はあるが海水には適用していない。海水試料からの濃縮に陽イオン交換樹脂を用いる場合、塩濃度や各種金属イオンの影響が問題になることが予想される。そこで、CHP-20を用いたカラムで二塩化ジブチルスズ、塩化トリブチルスズの添加回収実験を行ったところ、水溶液から捕集した場合には回収率は共に90%以上となるが塩濃度の高い海水では共に25%前後と低い値であった。そこで、有機スズ化合物が疎水的であることから非極性吸着樹脂アンバーライトXAD-2（以下XAD-2と略）が適用できるのではないかと考え、有機スズ化合物のXAD-2カラムによる濃縮を検討した結果良好な結果を得た。

(2) 結果と考察

濃縮操作フローを図1に示す。この操作フローでは、先ずエタノールのみを流すと塩化トリブチルスズ（TBTC）50%、塩化トリフェニルスズ（TPTC）70%以上が回収され、その後ヘキサノール混合溶媒を流すとTBTC、TPTCともに95%以上の回収率が再現性よく得られる。海水200mlを濃縮した場合には、検出限界はGC-FPDに2 μ lの注入でTBTC 0.21 ppb、TPTC 0.48 ppbとなるが、試料溶液を1 μ lまでとしてキャピラリーカラムを使えば、pptオーダーの分析が可能となる。本法の特長として、濃縮操作が簡単なため自動化が可能なることに加えて、現場で濃縮後、実験室に持ち帰って溶離させられることが挙げられ、多量の試料を運搬する必要がない。特に有機スズ化合物は試料保存中に容器壁への吸着やプランクトンによる吸収などが懸念されるため、現場で直ちに固定できる方法が望まれており、本法はその有力な方法になると考えられる。

4. 海水中の鉛の濃度と同位体比測定

(1) 実験方法

鉛は平成5年3月8日の環境庁告示第16号で水質環境基準が従来の0.1 mg/lから、0.01 mg/lと10

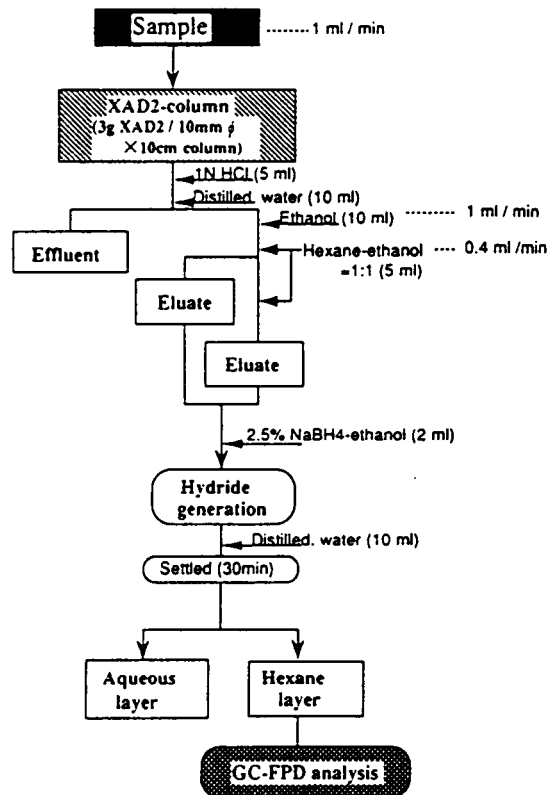


図1 有機スズの分析フロー

倍強化されたことから分かるように、その環境影響が最近懸念されている元素のひとつである。

鉛には質量数が204、206、207、208の4つの安定同位体がある。このうち、質量数204の鉛には親核種がないが、206、207、208はそれぞれウラン238、ウラン235、トリウム232の最終壊変生成物で、現在の地球上の鉛は地球生成時に存在した鉛（始源鉛、primordial lead）にウランやトリウムから生成した鉛が加わったものとなる。鉛鉱石が生成するときには鉛は母岩のウランやトリウムから分かれて集積されるので、生成した年代が現在からみて新しい鉛鉱石ほどウランやトリウムの壊変によって生成した鉛が多くなる。すなわち、親核種のない同位体204に対する親核種のある同位体206、207、208の存在比（206/204、207/204、208/204）は鉛鉱石が新しいほど大きい値となる。また、207/208、206/207などの値も鉛鉱石の生成年代によって異なってくる。世界各地の鉛鉱石はそれぞれ生成年代が違っているので、それから製造される鉛製品の同位体比も鉛鉱石の産地によって異なってくる。同様に岩石や土壌中の鉛も、その生成年代やウラン、トリウムの量などの違いによってその同位体比が異なってくる。これらの鉛は地球化学的な風化作用などで海洋に流れ込む。また、産業活動や化石燃料の燃焼などによって大気圏に放出された鉛の一部も海洋に取り込まれる。従って、海洋の鉛の同位体比を測定することにより、これらの鉛の起源をある程度推測できる。鉛の同位体比の測定は現在でも二重収束型の表面電離質量分析装置（TIMS）で行われているが、環境研究のように数多くの試料を測定する必要がある場合には、ICP-MSが有効である。このため、海水中の鉛濃度の測定法として、キレート樹脂濃縮水素化物発生ICP発光分析（CRHG-ICPES）及びキレート樹脂濃縮ICP質量分析法（CR-ICPMS）を検討し、それぞれの方法の正確さ、検出限界などを求めるとともに、沿岸海水、外洋水の分析値を比較した。また、北太平洋の鉛同位体比を測定し、これらの海域での鉛の起源を考察した。

（2）結果と考察

海水中の鉛のキレート樹脂による濃縮では、キレート樹脂にchelex-100を用い、室内空気からの汚染を防ぐために、分離濃縮システムはクリーンブース（クラス1000）内に設置する。酸洗浄した樹脂（2.5 g）をカラム（内径10 mm）に詰め、pH 6に調整した海水（1 l）を流量2.0 ml/minで通し、鉛を樹脂に捕集する。海水中のCaやMgも捕集され妨害がでるため、酢酸アンモニウムに

Table 3 Analytical results for sea-water samples

Sample	Pb concentration/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Sample	Pb concentration/ $\mu\text{g l}^{-1}$
<i>Open Ocean*</i> —		<i>Coastal sea-water</i> —	
48°N 175°E	0.046	Okinawa	
44°N 175°E	0.044	Naha, Tomari Port	0.131
38°N 175°E	0.040	Naha, Tomari Port	0.097
30°N 175°E	0.043	Naha, near Tomari Port	0.061
27°N 175°E	0.044	Awazure Hama	0.050
8°N 175°E	0.040	Motobu, Bize Cape	0.070
0°N 175°E	0.043	Motobu, Bize Cape	0.043
<i>Coastal sea-water</i>		Henoko Cape	0.054
Sendai		Hokkaido	
Sendai Port	0.087	Tomakomai Port	0.300
Tokyo Bay		Tomakomai Beach	0.200
Chiba New Port, 17 m depth	0.203	Tsushima	
St. 22, 22 m depth	0.167	Omodahama	0.111
		Izuhara Port	0.130
		Tanohama	0.080
		Miutahama	0.078

*Pacific Ocean.

よる洗浄が必要である。また、この洗浄操作を行うと、希硝酸で鉛を溶離したときに溶液中に硝酸アンモニウムが残り、ICP-MSによる測定を妨害するので、溶液に塩酸を添加して硝酸アンモニウムを塩化アンモニウムとして気化させて除去した後、最終溶液を10倍希釈して溶液中の塩分による影響を最小限にして測定する必要がある。

CRHG-ICPESは、Chelex-100を用いて海水中の鉛を100倍濃縮した後、1.8 mol/lのH₂O₂共存下で0.1 mol/lの塩酸酸性でテトラヒドロほう酸ナトリウムを用いて鉛の水素化物を発生させICP発光分析法で定量するものである。この方法では、水素化物発生法を用いているため検出限界 (3σ) は6 ng/lとChelex-100で濃縮後、溶液を直接ICPに導入する場合に比べて大きく改善されると同時に、CaやMgによる妨害を除去するための酢酸アンモニウムによる洗浄操作が不要となる利点がある。また、CR-ICPMSでは、Chelex-100から鉛を溶出後、ICP質量分析を行うときに妨害となる化合物濃度を低くするために、最終的には10倍の濃縮倍率となったが、検出限界は0.8ng/lと高感度であった。表1にCRHG-ICPESを用いてカナダNRCの沿岸海水標準試料CASS-1を、CR-ICPMSを用いてNRCの外洋水標準試料NASS-3を分析した時の鉛濃度の平均値と標準偏差 (n=5) と保証値、及び外洋水、沿岸水について鉛濃度を二つの方法で分析した結果を比較して示す。

これらの方法を用いて、沖縄、対馬、北海道、東京湾などの沿岸水、並びに東経175°の経線に沿った北緯40°から北緯2°の範囲の太平洋から試料を採取し、鉛濃度と同位体比を測定した。図2に北緯40°～50°付近の²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pbの測定値を示す。外洋水の鉛でみると、日本近海から東

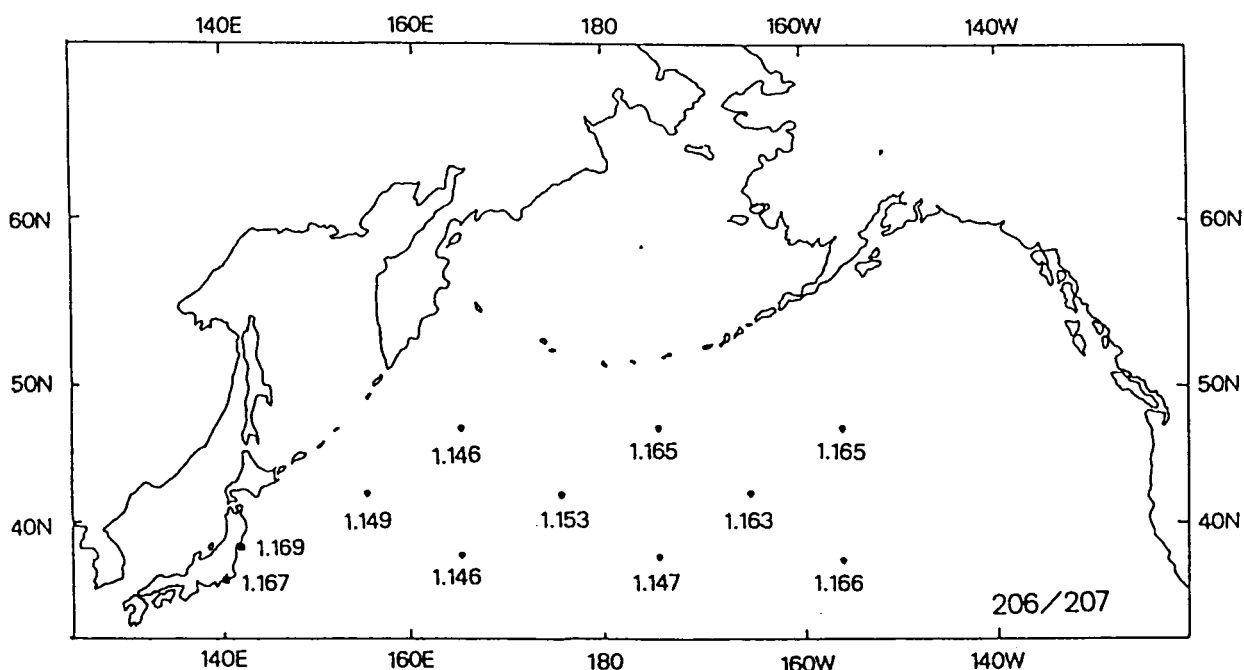


図2 北太平洋の²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb

に向かうにつれて、次第に²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pbの値が大きくなるような傾向がみられる。最近の研究では、表面海水中の鉛は大気起源のものが最も寄与率が高いと言われている。大気中鉛の代表的な

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ の値はSettle and Patterson(1982)の研究ではアメリカ西部では1.222、アジアでは1.163と、アメリカ西部の鉛の方が高いと報告されている。今回の測定値は、これらの値に比較するとやや低いが、傾向としては、この報告と一致している。また、Flegel and Stukas(1987)の報告では、西経160° 北緯35° 付近までの $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ の計算値(1.16)を示しているが、その値と本報告の測定値(1.166)はほぼ一致している。しかし、この海域での鉛濃度、及び同位体比の測定例はあまり報告されていないので、さらに検討が必要である。また、鉛は採水時の汚染が最も問題となる元素のひとつであるため、本研究においてもさらに採水時の汚染が少ない方法を検討していく必要もある。

図3には横軸に $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ を、縦軸に $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ をとってプロットした。又、図4には横軸に $^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ を、縦軸に $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ をとってプロットした。これから東京湾、対馬巖原港など人間活動の影響が大きい沿岸水の鉛同位体比は、東経175°の経線に沿った北緯40°までの太平洋で採取した試料の同位体比と明らかに異なることが分かった。従って、この同位体比の相違を検討することによって、海水中の鉛の起源をある程度推論することができる。

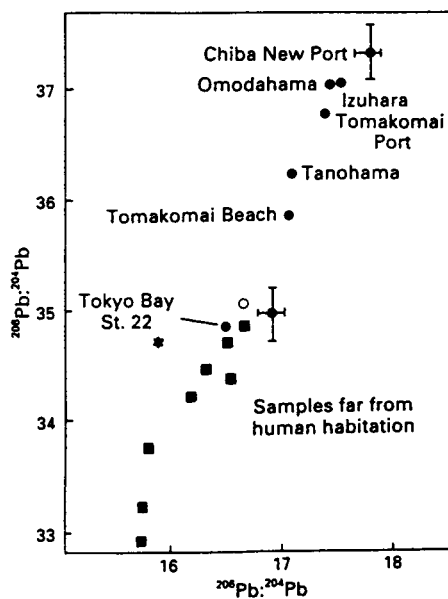


Fig. 1 Isotope ratio for coastal sea-water: ● and ■ sea-water sample; ○, NASS-3; and ★, SRM 981. The bars in the figure indicate the standard deviation of the data

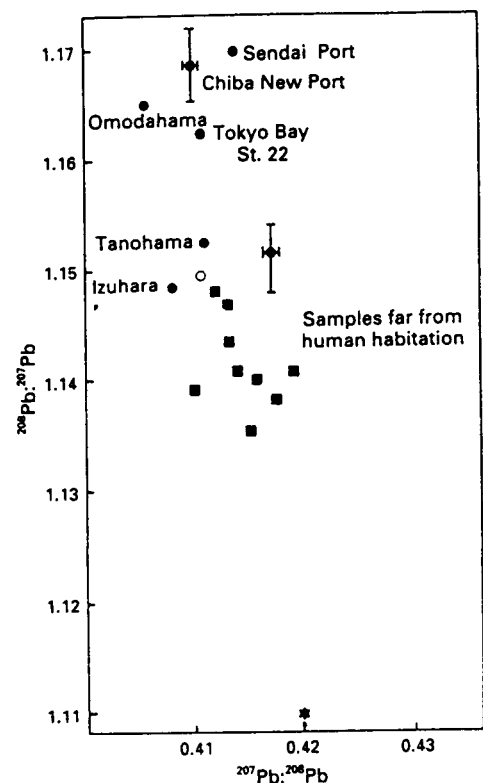


Fig. 3 Isotope ratio for coastal sea-water. See Fig. 1 for details

5 ポリ塩素化ナフタレンの起源と異性体組成

(1) 目的

芳香族塩素化合物には環境中で分解されにくく、生物濃縮性が高いものが多い。具体的には、ポリ塩素化ビフェニル(PCB)、ポリ塩素化ターフェニル(PCT)、ポリ塩素化ナフタレン(PCN)、それにポリ塩素化ジベンゾジオキシン(PCDD、いわゆるダイオキシン)、ポリ塩素化ジベンゾフラン(PCDF)などがその典型である。これらの化合物の起源は多種類あるが、最終的には陸地および河川、海洋、底質の汚染、さらには魚類、家畜、穀物を汚染して人体に蓄積することが脅威と考えられている。特に、ダイオキシンとその類縁物質に関しては、一部の異性体が非常に高い毒性を持ち、しかも母乳を通して世代間で汚染が受け継がれるなど、通常の有害物質にはない問題を持っている。

これらの芳香族化合物に共通していることは、化合物の種類ごとに、塩素の結合した数、位置の違いで生じる多種類の異性体群からなるからなることである。そして、その異性体組成は生成起源に応じた特徴を持っていること、沸点の相違など物性的要因による組成変化が同族体組成ほど大きくないことから、発生源の種類を特定するための指標となり得るものとして注目される。ここではダイオキシン類に比べて環境中に広く分布しているにも関わらず未知な部分が多いPCNについて、異性体組成の特徴に着目したフィンガープリント法による発生源の判別方法について研究した。PCNの発生原因としては、過去における工業的用途での生産および現在も行われている廃棄物焼却が主要なものと考えられる。その異性体分布は発生原因に応じて特徴を持つことが知られているため、調査対象物質として適していると考えられる。

(2) PCN異性体の分析

① PCN個別異性体の合成

PCNの異性体を区別するための塩素置換位置のナンバリングを図4に示す。これらの位置のうち何ヶ所かに塩素が結合することにより、PCNには、表2に示す数の異性体が存在する。しかし、異性体の標準物質は、これらのうち一部のものしか市販されていない。容易に手にはいるものは、モノクロロナフタレン2種類、ジクロロナフタレン6種類、テトラクロロナフタレン1種類、オクタクロロナフタレンのみである。これら以外のPCNの個別の異性体を同定するためには、何らかの方法で合成する必要がある。化学的に合成されたPCN製剤であるハロワックスも入手可能であるが、その同族体、異性体組成共に明らかではない。このため、当研究室ではPCN異性体の合成を行った¹⁾³⁾。合成反応の例を図5に示す。

図に示す例は、四置換ナフタレンを五塩化リンと加熱してPCNを合成する場合である。反応生成物は出発物質と同じ塩素置換位置を持つものに加えて、それ以外に数カ所が置換されたものも副生する。完全に塩素置換位置が明らかな形で合成できるものは一部分であり、残りは副生成物を照合して同定したり、逆に塩素置換位置の明らかな異性体をカラムクロ

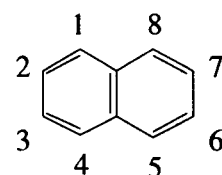


図4 PCNの置換基位置

表2 PCNの異性体数

塩素数	異性体数
1	2
2	10
3	14
4	22
5	14
6	10
7	2
8	1

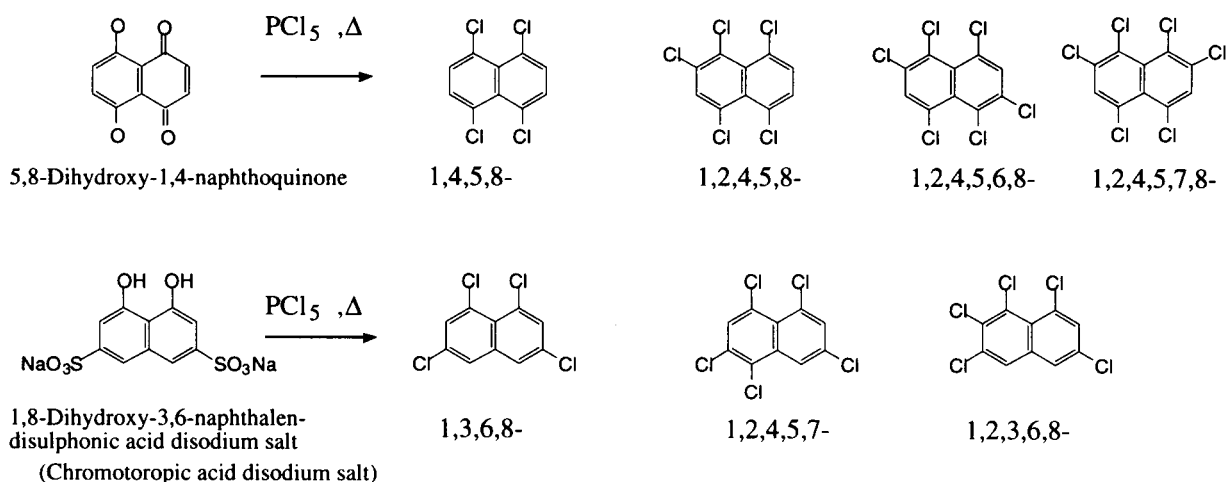


図5 PCN異性体の合成例

マトにより分取し、それに紫外線を照射して脱塩素反応を起こさせたりすることにより、6塩素化物の一部を除いて全ての異性体を同定した。

② PCN異性体の同定

PCNの検出は、ガスクロマトグラフ質量分析計で分子イオンを選択イオン検出で測定することにより行った。分析条件の例と測定質量数を表3に示す。塩素の安定同位体³⁵Cl、³⁷Clの存在比から、分子イオンは複数の質量数に決まった比率で現れる。従って、未知試料については、検出されたピークのうち二つの質量数での強度比がこの比率と一致し、保持時間が合成したPCNと一致するものをPCNと同定した。フライアッシュのトルエン抽出液

中のPCNを表3(1)の条件で測定し、2～5塩素化物を同定した結果を図6に示す。DB-5のような微極性のカラムでは、劣化などの状態により溶出順序が変わることもあり、注意を要する。一部の異性体はDB-5カラムでは分離できない。これらのうち、1,2,6,7-TeCN, 1,2,3,4-TeCN, 1,2,5,8-TeCN, 2,3,6,7-TeCNはOV-1701カラムで、1,2,4,7-TeCNはSB-Smecticカラムで、1,2,3,5,7-PeCNと1,2,4,6,7-PeCNはOV-225カラムで分離可能である。

(3) 定量用二次標準物質の校正

PCNのうち2、4、8塩素化物以外の同族体については定量用標準物質が入手できない。標

表3 PCN分析条件の例

装置	日立M-80B, 二重収束型
カラム	(1) DB-5 0.25mm×60m (2) OV-1701 0.25mm×30m
温度	140～280℃, 4℃/min
注入方法	ソルベントレス, 280℃
キャリアーガス	(1) He, 1.5kg/cm (2) He, 0.8kg/cm
イオン源温度	180℃
イオン化方法	EI, 70eV
測定質量数 (強度)	
Dichloronaphthalene	196(100%), 198(65%)
Tri-	230(100%), 232(97%)
Tetra-	264(78%), 266(100%)
Penta-	300(64%), 302(100%)
Hexa-	334(80%), 336(100%)

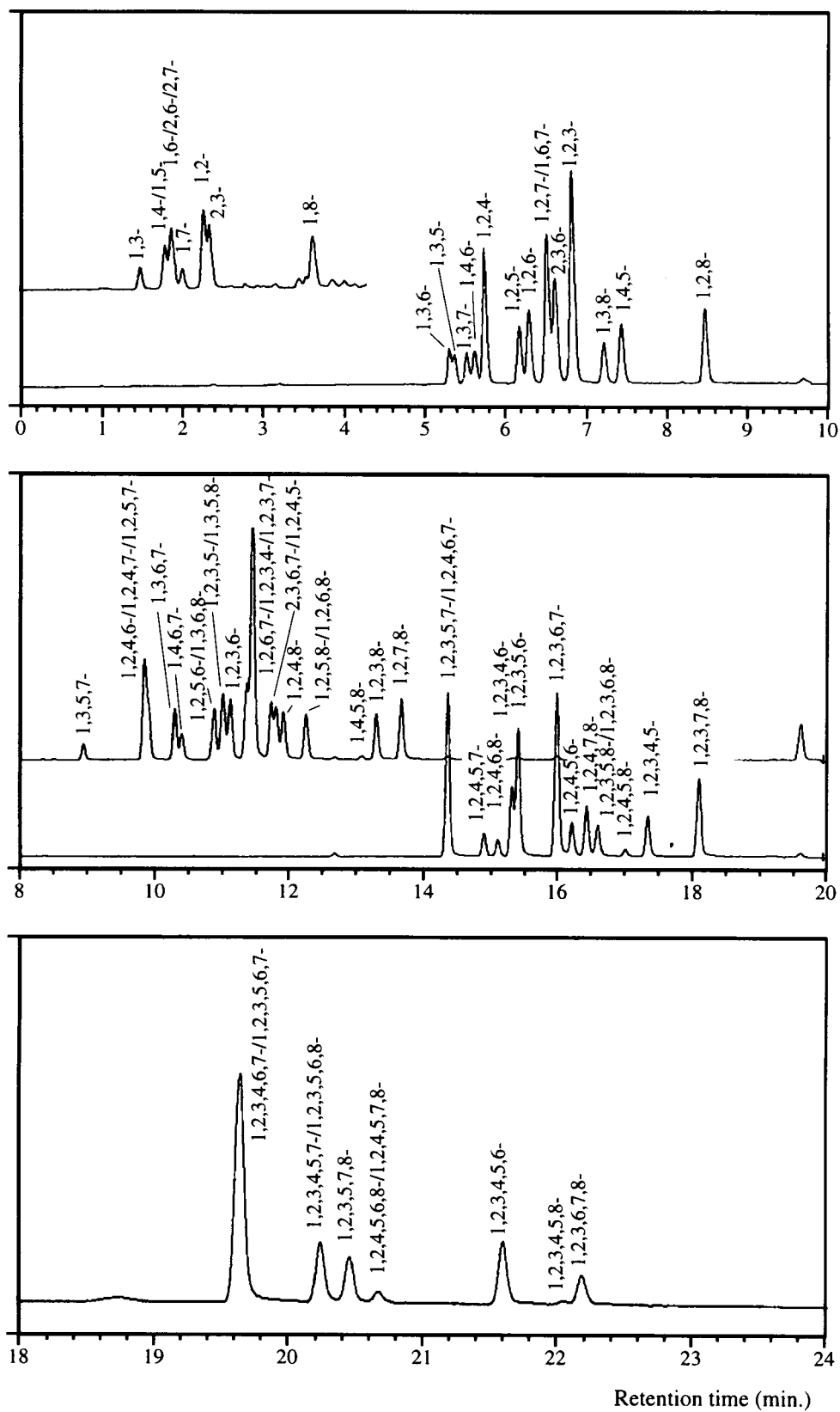


図6 DB-5カラムによる都市ゴミ焼却フライアッシュ中PCN異性体の同定
(ヘキサクロロナフタレンの一部は文献4,5)に基づいて同定)

準物質を合成するためには、高度な技術を必要とする上、これらが有害であるため危険を伴い一般的ではない。一方、多種類のPCN同族体、異性体の混合物として、PCN製剤であるハロワックス等が入手可能であるが⁶⁾、その同族体組成は明らかではなく、その組成を精度良く分析する方法も確立されていない。このような混合物の組成を明らかにする方法が得られれば、ハロワックスも定量用の二次標準物質として利用可能となる。本研究では、原理的に塩素含有率に比例した感度が得られる原子発光検出器を用いることにより、標準物質が手に入らない同族体についても定量を可能とし、ハロワックス等の混合物の組成を求める方法を提案する。

① 試薬

異性体単品の標準物質として、1,2-ジクロロナフタレン(Ultra Scientific)、1,2,3,4-テトラクロロナフタレン-ビスヘキサクロロシクロペンタジエン包接化合物(Aldrich)、オクタクロロナフタレン(Ultra Scientific)を用いた。1,2,3,4-テトラクロロナフタレンはヘキサクロロシクロペンタジエンを減圧蒸留によって分離し精製後用いた。

PCN製剤として以下のハロワックス(Foxboro社)を用いた。

Halowax 1000(lot No. J296O)、Halowax 1001(lot No. J057)、Halowax 1013(lot No. J296F)、Halowax 1014(lot No. D038A)、Halowax 1031(lot No. J296B)、Halowax 1051(lot No. L118A)、Halowax 1099(lot No. J296E)

原子発光検出器付きガスクロマトグラフ(以下GC/AED)としてヒューレット・パッカード社HP5890 II型/HP5921型を用いた。分析カラムは25mのOV-1701を用い、測定波長はCarbon: 495.724nm、Chlorine: 479.465nmである。

② 測定

ア PCN同族体の判別

ハロワックスの各製品の10~20mgを正確に秤量し、内部標準物質としてペンタクロロベンゼンを濃度200mg/lになるように加え、トルエンで5mlまたは10mlの定容とした。AEDでは、CおよびClのクロマトグラムを測定し、各ピークについて、CとClの比率を内部標準物質を基準として求めた。この計算により、各ピークがどの同族体であるかを明らかにし、確認のためGC/MSの選択イオン検出のクロマトグラムと照合した。

イ 各同族体の感度

AEDにおけるPCNの単位濃度当りの感度は、原理的には測定対象PCNの塩素含有率に比例し、内部標準物質ペンタクロロベンゼンに対する単位濃度(mg/l)当りの相対感度の理論値 R_n はPCNの塩素含有率(wt%)とペンタクロロベンゼンの塩素含有率(wt%)の比に一致するはずであるが、実際は誤差を生じる。このため、個別異性体の標準物質が入手できた2、4、8塩素化物について、実測における内部標準物質に対する単位濃度(mg/l)当りの相対感度 $F_n = A_n / A_p$ を求めた。

ただし A_n は測定対象PCN、 A_p は内部標準物質の単位濃度当たりのピーク面積である。この結果より、補間により全同族体について F_n を求めた。さらに、4塩素化合物について、0~600mg/lの範囲で検量線の直線性を確認した。

③ ハロワックス中のPCN同族体組成

表3(2)の条件でGC/AEDによりC、Clを測定した結果をHW1013について図7に示す。炭素は塩素に比べてテーリングが大きいように見え、検出器ディスチャージチューブへの吸着

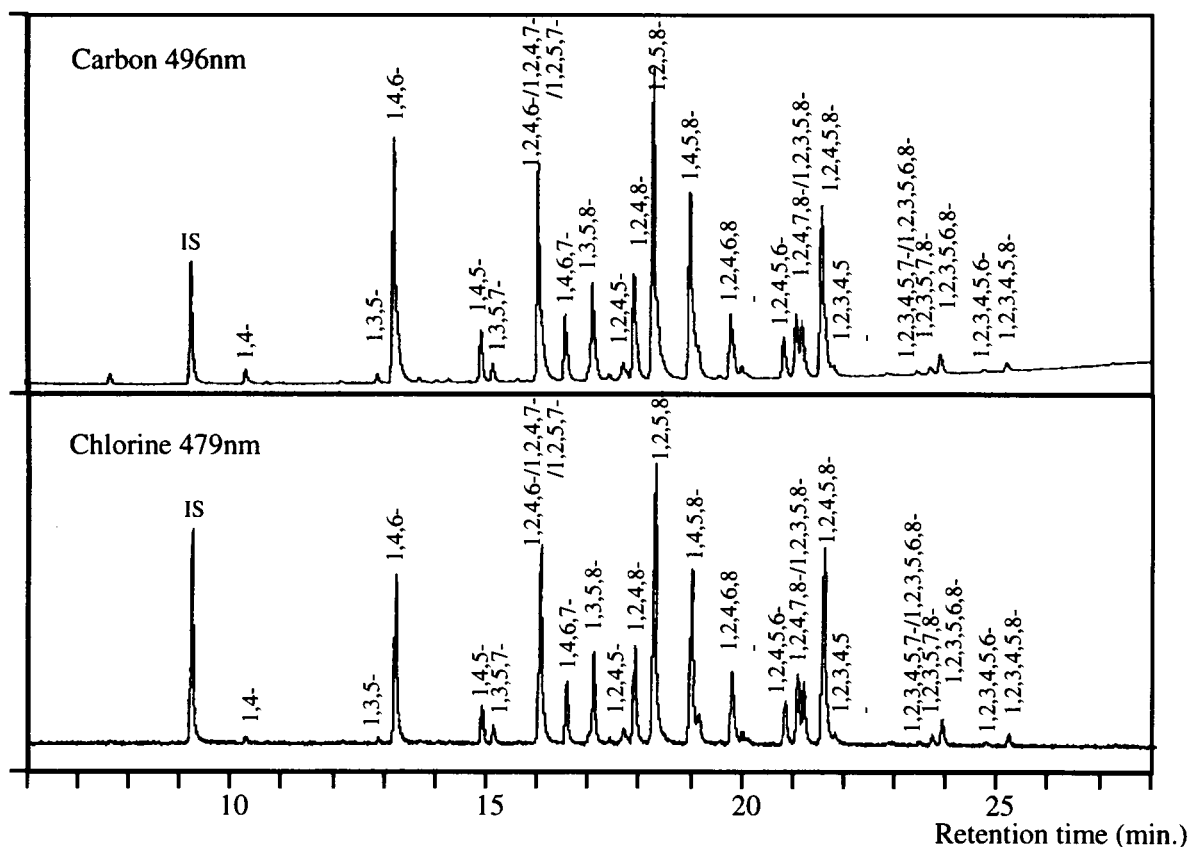


図7 AED検出器によるハロワックス中PCNのクロマトグラム

が懸念される。ピークの同定は次のように行った。

各ピークを構成する化合物中のCl数 n は、その分子が炭素10個で構成されると仮定し、次式で求めた。

$$n = S_{Cl} / S_C \times (5 / 6 R)$$

ただし、 S_{Cl} , S_C はそれぞれClおよびCのクロマトグラムの対象ピーク面積、 R は内部標準であるペンタクロロベンゼンピークの S_{Cl} / S_C の値である。

n を求めた後、GC/MSによるSIMクロマトグラムでの異性体溶出順序^{3) - 5)}により異性体を判別した。

主なピークについて n を測定した結果、期待される整数値にほぼ一致した。

④ 同族体組成

先に述べたように、PCNの2、4、8塩素化物について、内部標準物質ペンタクロロベンゼンに対する単位濃度 (mg/l) 当りの実測相対感度 F_n を求め、理論値と比較した。

F_n / R_n は0.97~0.86となり塩素数が大きくなるにつれてやや低下する傾向があったが、 F_n が塩素含有率にほぼ比例することが確認された。 F_n / R_n の値を他の同族体についても補間計算し、各ハロワックス中の各同族体の合計濃度 C_n を次式で求めた。

$$C_n = \sum S_i(n) / F_n \cdot I_s \times 200 \quad (\text{mg/l})$$

結果を表4に示す。

表4 ハロワックスの同族体組成

Halowax	1031	1000	1001	1099	1013	1014	1051
Congener (wt%)							
Mono-	70.1±0.6	6.7±0.1	0.3±0.1	1.1±0.1	0.2±0.1		
Di-	24.8±0.1	57.4±0.6	3.6±0.1	35.7±0.0	12.7±0.0	0.4±	
Tri-	0.8±0.01	14.3±0.3	48.1±0.3	54.4±0.6	53.2±0.2	2.8±0.0	
Tetra-		12.4±0.2	44.7±0.9	9.5±0.2	26.3±0.2	16.8±0.1	
Penta-		2.4±0.0	4.5±0.0	0.3±0.0	3.0±0.0	51.5±0.8	
Hexa-						22.5±0.3	
Hepta-						1.8±0.0	18.1±0.7
Octa-							84.6±4.9
Total	95.7	93.2	96.7	101.0	95.4	95.8	102.7

ただし、Si(n)はn個の塩素を持つ異性体iのピーク面積、I_sはこの試料に加えた内標準物質(200mg/lペンタクロロベンゼン)のピーク面積である。

同族体濃度を塩素数別に求めて合計した値は、ハロワックス濃度の93~103%となり、ほぼ満足できる一致を示した。この組成は、同じ番号のハロワックスでもロットによって変動すると思われる、定量用標準としては、本方法で直接組成を求めたハロワックスを用いなければならない。

表5 比較対象発生源

試料	焼却施設または反応系
A	都市ゴミ焼却炉(ストーカ型)
B	都市ゴミ焼却炉(ストーカ型)
C	都市ゴミ焼却炉(流動層型)
D	産業廃棄物(薬品、溶剤)焼却炉
E	小型焼却炉(スーパーマーケットに設置)
F	廃プラスチック焼却炉
G	ポリ塩化ビニリデン樹脂燃焼

(4) 実試料の分析

① 分析対象試料

表5に示すような焼却施設を対象とし、A~DについてはEP灰、E,Fについては焼却残灰を試料として用いた。また、ポリ塩化ビニリデン(PVdC)の燃焼により、芳香族塩素化合物が生成すると報告されているため⁷⁾、PVdC樹脂をガスバー

ナー火炎中で燃焼させ、生成物を捕集したものを試料Gとして準備した。固体試料は、塩酸処理後トルエンでソックスレー抽出を行い、ヘキサンに転溶後、硫酸処理、活性化銅処理で夾雑物を除き、シリカゲル及びアルミナカラム濃縮しn-ヘキサンに転溶後、水酸化カリウム水溶液、濃硫酸で洗浄した。さらに活性化銅で硫クロマトグラフィーによりPCNs,PCDDs,PCDFsの画分を分取した。PCNs異性体の測定は日立GC/MSM-80Bを用い選択イオン検出により行った。

② 結果と考察

試料A,D,E,F,Gについてトリ及びテトラクロロナフタレン(それぞれTrCNs及びTeCNs)の異性体パターンを図8に示す。TrCNsはM/Z 230と232, TeCNsはM/Z 264と266で測定し、PCNs

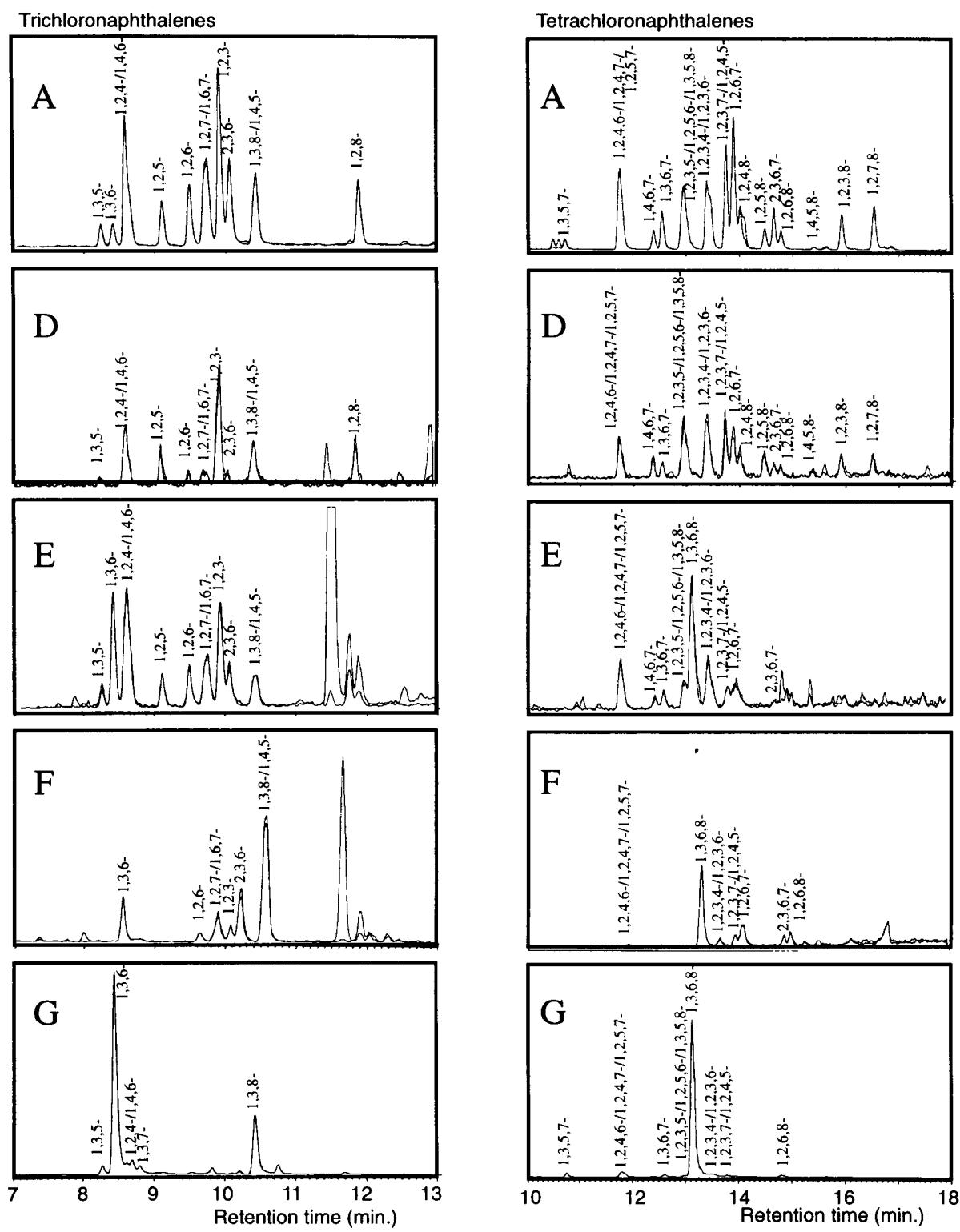


図8 PCNの発生源別クロマトグラム

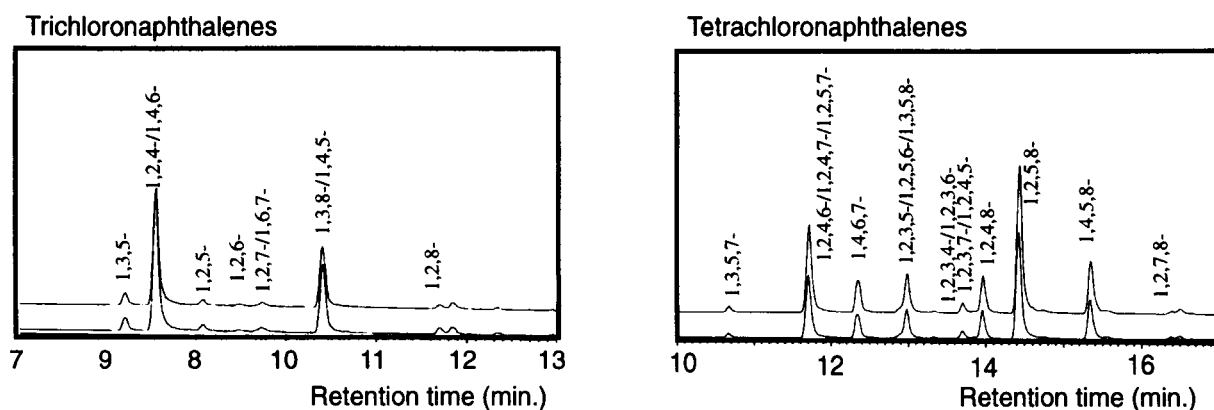


図9 PCN製剤ハロワックスのクロマトグラム

であればピークが同じ高さになるようにクロマトグラムをそれぞれ1:1.03または1:0.78のスケールで重ね書きした。PCNであると同定されたピークには、塩素置換位置を記入した。B,CはAと類似した異性体パターンであった。

図9に化学合成由来のPCNのクロマトグラムを示す。焼却起源のものに比べると明らかに異なったパターンになっている。

A～Cではほとんど全ての異性体が出現し、1,2,3-,1,2,4-TrCNや1,2,6,7-TeCNなどが比較的多くなっている。Dも似たパターンであるが、1,2,6,7-TeCNをはじめいくつかの異性体がAと比べて少なくなっている。E～Gの異性体パターンには、次のような特徴があった。

E : 1,2,3-,1,2,4-,1,3,6-TrCN > other TrCNs ; 1,3,6,8-TeCN >> other TeCNs

F : 1,3,8-TrCN > 1,3,6-,2,3,6-TrCN > other TrCNs ; 1,3,6,8-TeCN >> other TeCNs

G : 1,3,6-TrCN > 1,3,8-TrCN >> other TrCNs ; 1,3,6,8-TeCN >> other TeCNs

E, Fでは、明らかにG中の主要成分と一致する異性体が多くなっていて、PVdCからの生成が寄与している可能性が示唆された。E, Fには未燃分が多く燃焼が不完全な部分があることを示し、このような条件ではPVdCから生成したPCNsが灰の中に残ったとしても不思議ではない。一方、都市ゴミ焼却フライアッシュ中では、PVdCから生成しやすい種類の異性体の含有率は非常に低い。都市ゴミ中には、量的には廃プラスチックやスーパーマーケットのゴミに比べて少ないとしても、PVdCが混入していることが確実であることから、図9Aのような異性体パターンを示す原因としては、PVdC以外の前駆物質から生成するPCNsの寄与がはるかに大きいためか、あるいは高温で異性化を起こすなどしたためと考えられる。

過去において使用された化学製剤であるハロワックスの場合、異性体の配向性は非常に偏っていて、これはその製造工程での反応機構によると考えられる。燃焼起源のどの試料とも異なったパターンであり、発生源の識別が可能であると考えられる。

6 環境底質中のポリ塩素化ナフタレンの発生起源

(1) はじめに

河川や近海の底質から人間活動に伴い発生する有害物質が検出されるケースは多いが、どのような種類の発生源がどの程度寄与しているかは明らかでない場合がほとんどである。このような場合に汚染源を判別する手法を確立することは、汚染防止対策を講じたり、汚染の広がりを調べる上で重要である。ここでは、ポリ塩素化ナフタレン (PCN) を対象に、異性体組成を分析し比較する手法により底質中に検出されるPCNの発生起源を推定した結果について述べる。

(2) 方法

底質試料は表6の5地点でA、C～Eはエクマンバージ採泥器により採取した。Bは、当所化学生態研究室の米沢義堯氏がスミス・マッキンタイヤ採泥器にて採取した試料の供与を受けた。これらの試料の抽出は以下のように行った。湿泥を風乾後粗大片を除いて粉碎し、48メッシュの篩を通過したものをトルエンで24時間ソックスレー抽出した。トルエン抽出液は、濃縮しn-ヘキサンに転溶後、水酸化カリウム水溶液、濃硫酸で洗浄した。さらに活性化銅で硫黄を除いた後、シリカゲルカラムで精製し、n-ヘキサン0.5～5mlで定容としたものを機器分析に供した。PCNの分析は、日立M-80B型GC/MSにより、分子イオンに対する選択イオン検出で行った。定量用標準溶液としては、PCN製剤であるハロワックス1001および1014を用い、それらの同族体組成は別途分析した。異性体分布比較対象試料として、数種類の都市ゴミ焼却炉のフライアッシュを既報³⁾と同様に用いた。

(3) 結果と考察

① PCNの起源

底質試料のうち、異性体組成が分かる程高濃度のPCNが検出されたものは洞海湾、京浜運河、鶴見川のものであった。その濃度を表7に示す。図10に底質中に検出されたトリおよびテトラクロロナフタレン(それぞれTrCNs、TeCNsと略す)の異性体分布を、発生源と考えられるものの典型的な分布と比較して示す。ハロワックスの種類ごとに同族体組成が異なるが異性体組成には大きな違いはない。底質試料中に検出された異性体ピークは、すべてハロワックス中にも含まれているものであった。廃棄物焼却試料に特徴的な異性体(1,2,3-TrCN,1,2,3,4-TeCNまたは1,2,6,7-TeCN)は底質中では非常に含有率が低かった。このことから、ここで検出されたPCNはかつて化学的に合成されたものが主であると考えられる。今回の調査地点は、工業地帯に位置するものが多かったため、低汚染地域についても調査を広げる必要がある。

② 異性体組成の環境中での変化

底質試料中では、ハロワックスでは主要なピークである一部の異性体(1,4,5-TrCN,1,2,5,8-

表6 底質試料採取地点

No.	採取水域、場所
A	洞海湾 (北九州市黒崎)
B	京浜運河 (川崎市川崎区)
C	鶴見川 (川崎市鶴見区、鶴見大橋)
D	関川 (上越市春日山橋)
E	保倉川 (上越市港橋)

表7 底質試料中PCN濃度 (ng/g)

同族体\試料No.	A	B	C
Trichloronaphthalene	5.3	2.3	43
Tetrachloro-	5.8	2.2	36
Pentachloro-	8.0	1.9	17
Hexachloro-	8.3	0.9	4

TeCN,1,4,5,8-TeCN)のピークが他と比較して非常に小さくなっている。クロロフェノール類に対して脱塩素活性が高いと言われる鶴見川河口付近の底質⁸⁾ではこの現象が特に顕著であり、微生物による分解が異性体組成を変化させているものと解釈できる。減少率が高い異性体に共通していることは、peri-の位置(α 位)に3個以上の塩素が結合していることであり、分解性への分子構造の影響を考える上で興味深い。

ハロワックスに比べて底質中での含有率が例外的に高くなっている異性体は1,3,5,7-TeCNである。この異性体の同族体中比率はハロワックス中では1~4%程度だが、底質中では14~20%

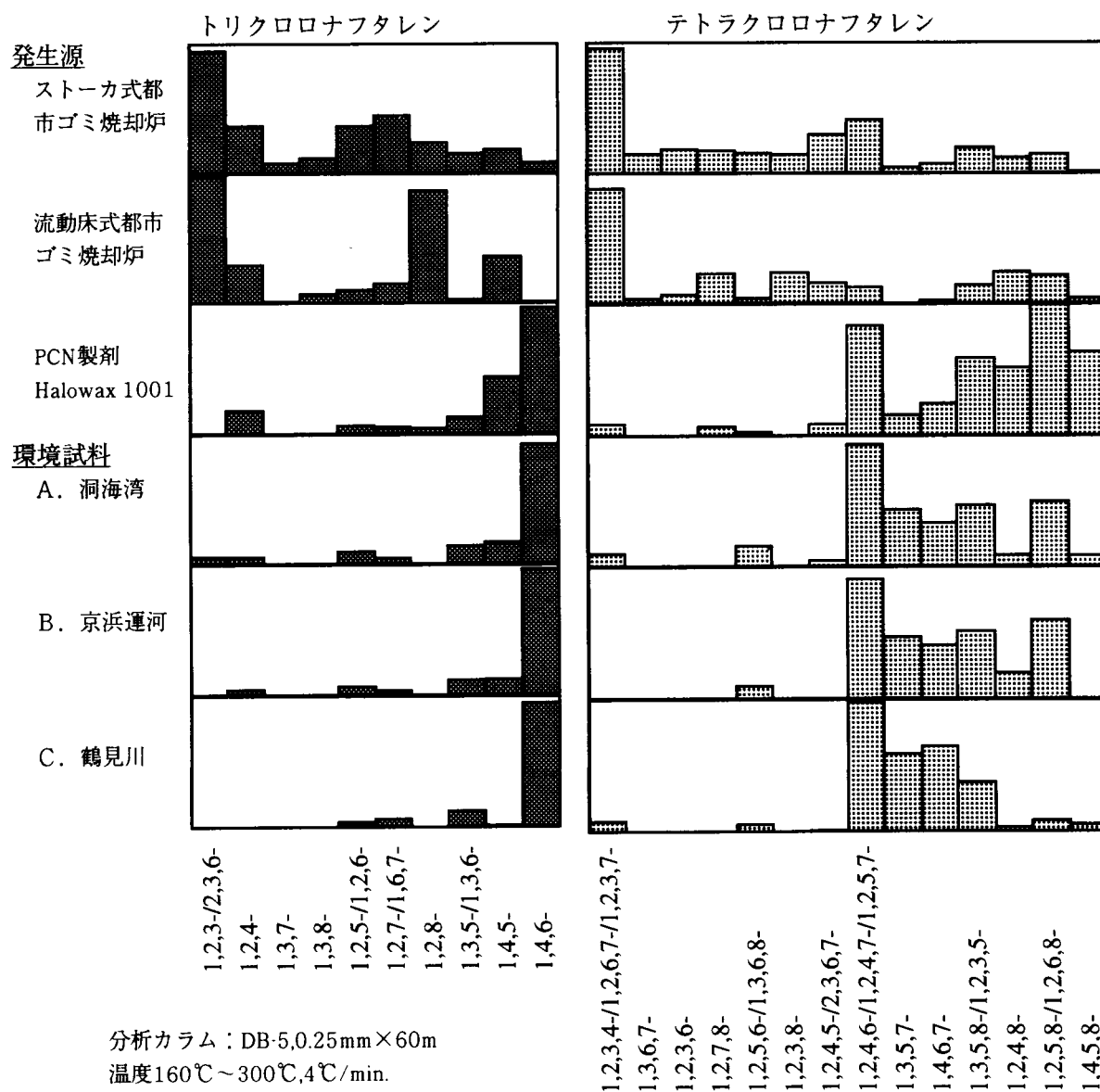


図10 発生源および底質試料中の三~四塩素化ナフタレンの異性体分布

にのぼる。この理由としては、他の異性体と比べ分解を受けにくい、あるいは別の異性体から脱塩素等により生成したこと、未知の発生源の存在などが可能性として考えられる。

引用文献

- 1) 今川 隆, 田中敏之: 公害, 23(5)277-284(1988)
- 2) 今川 隆, 田中敏之, 宮崎 章: 公害, 24(3), 159-168, (1989)
- 3) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: 環境化学, 3(2), 221-230(1993)
- 4) D.T. Williams, B. Kennedy and G.L. LeBel: Chemosphere, 27(5), 795-806(1993)
- 5) E. Haglund and A. Bergman: Chemosphere, 19(1-6), 195-200(1989)
- 6) 中野 武, 沖 典男, 辻 正彦, 奥野年秀, 安原昭夫, 環境化学: 2(4), 833-844(1992)
- 7) A. Yasuhara and M. Morita: Formation of chlorinated hydrocarbons by thermal decomposition of polyvinylidenechloride polymer., Environ. Sci. Technol: 22, 646-650 (1988)
- 8) 益永茂樹, 米沢義堯, J. Gundersen: 第28回日本水環境学会年会, 1-F-11-3 (1994.3)

6. 研究発表

論文

- 1) R. A. Reimer, A. Miyazaki: Determination of Lead in Sea-water by ICP-AES, J. Anal. At. Spectrom., 7, 1239 (1992).
- 2) A. Miyazaki, R. A. Reimer: Determination of Lead Isotope Ratios and Concentration in Sea-water by ICP-MS., J. Anal. At. Spectrom., in press.
- 3) 長瀬多加子, 田尾博明, 今川 隆, 宮崎 章: XAD-2 樹脂による海水中のブチルスズ及びフェニルスズ化合物の濃縮法、資源と環境、1、219(1992).
- 4) H. Tao, J. W. H. Lam, J. W. McLaren: Determination of Se in marine certified reference materials by HG-ICP-MS, J. Anal. At. Spectrom., 8, 1067(1993).
- 5) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: フライアッシュ及びハロックス中のテトラ〜ヘンタクロロナフタレン異性体の同定、環境化学、3、221(1993).
- 6) 今川 隆, 宮崎 章: マスベクトルデータ処理によるトレーサ実験により生成したクロロベンゼン類中の炭素-13数分布の解析、分析化学、42、429(1993).
- 7) 今川 隆: 未同定ヘキクロロナフタレン異性体の合成と溶出位置の特定、環境化学、4、671(1994).

学会発表

- 1) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: 廃棄物焼却により生成するポリ塩素化ナフタレンの異性体パターン、第2回環境化学討論会、1993年6月
- 2) 今川 隆, 山下信義, 宮崎 章: 異性体組成の解析による底質中ポリ塩素化ナフタレンの発生源の推定、第3回環境化学討論会、1994年6月