

博士論文要録

環境中に存在する有害化学物質の一斉定量方法の開発とその動態計測
への応用に関する研究

田 辺 顕 子

学位授与：東京薬科大学（2000年7月25日）

本研究は、環境中に存在する種々の有害化学物質を迅速かつ詳細に把握するため、一斉定量方法の開発を行うとともに、開発した手法を環境計測へ応用し、有害化学物質の環境動態に関する知見を得ることを目的として実施した。研究対象とした化合物は、人への健康影響や生態系への影響が懸念され、実態把握が急務とされている有害化学物質のうち、農薬類、揮発性有機化合物（VOC）類及び多環芳香族炭化水素（PAH）類と、PAHとともに大気浮遊粉じんの起源の指標とされている *n*-アルカン類である。

“緒言”では、本研究の背景と意義を述べた。

第1章“GC/MSによる化学物質の一斉定量方法の開発”では、研究対象とした化合物群の使用実態、汚染事例及びリスク強度等の観点から、既に環境監視の面から重要視されており、今後も環境中における実態把握の必要性が高いと考えられる環境媒体について、それぞれガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS）を用いた一斉定量方法を確立した。これによって、農薬類100種、VOC類53種ならびにPAH及び *n*-アルカン類18種の一斉定量が可能となり、従来、個別～十数種の同時分析が主であった対象化合物の分析について迅速化及び効率化を図った。

第1節“農薬類の一斉定量方法”では、法律等により規制対象とされている農薬46種に、未規制の農薬44種及びこれらの分解生成物10種を加えた合計100種を対象として、一斉定量方法を検討した。その結果、環境水の可溶性画分に含まれる農薬類の前処理は、スチレンジビニルベンゼンポリマーを充填した固相カラムを用いた抽出・濃縮により、また、報告例の少ない環境水中の粒子状物質に含まれる農薬類については、アセトンを用いた超音波抽出により、それぞれ良好な結果が得られ、GC/MSにおける定量条件の最適化を行うことにより、測定時間21分で0.01～0.1 µg/lの濃度レベルまでの一斉定量を可能とした。また、可溶性画分と粒子状物質との分別定量を行うことで、環境水中における農薬類の存在形態の解明を可能とした。

第2節“VOCの一斉定量方法”では、法律等で規制されている23種のVOCに30種の未規制のVOCを加えた計53種を対象として、ヘッドスペースGC/MS法を用い

た測定におけるバイアル加熱時の諸条件及びGC/MSによる定量条件の最適化を行った。その結果、環境水試料については0.04～0.17 µg/lの濃度レベルまでの一斉定量を可能とした。また、底質試料では、標準添加検量線法を用いることにより、0.01～3 ng/gまでの一斉定量を可能とした。

第3節“PAH及び *n*-アルカン類の一斉定量方法”では、環境省の有害大気汚染物質にリストアップされたPAHのうち、大気浮遊粉じん中における存在比率が高いベンゾ[a]ピレン（B[a]P）等の8種と、大気浮遊粉じんの生成機構解明の指標とされている *n*-アルカン10種を対象として一斉定量方法を検討した。その結果、従来B[a]Pの抽出に用いられていたベンゼン等の溶媒に比べて、より有害性の低いシクロヘキサンを用いて超音波抽出をすることにより良好な結果が得られ、大気浮遊粉じん中の対象化合物について0.02～0.04 ng/m³までの一斉定量を可能とした。

次に、第2章から第4章では、第1章で開発した各化合物群の一斉定量方法を、環境中におけるこれらの化合物の計測に適用し、分布及び挙動について新たな知見を得た。

第2章“環境水中に存在する農薬類”では、流域に広大な水田地帯を有する信濃川の中流から下流4地点において、対象とした農薬類100種の濃度を春季から秋季にかけて毎週計測した。その結果、殺菌剤、殺虫剤及び除草剤延べ48種、並びに分解生成物5種の合計53種が、いずれも主な使用時期と考えられる期間に高濃度で検出され、その最大濃度は8.2 µg/lであった。また、時間の経過と共に分解生成物の割合が増加する実態を明らかとした。更に、可溶性画分と粒子状物質との分別定量を行うことにより、農薬の粒子状物質への分配率は、主に農薬の水溶解度等の物理化学的性質や可溶性画分における農薬濃度等の影響を受けていることを明らかとした。

第3章“環境水中及び底質中に存在するVOC”では、新潟県内の16河川19地点において夏季及び冬季に53種のVOCのスクリーニングを行った。その結果、延べ29種のVOCが検出され、その最大濃度は30 µg/lであった。また、夏季と比較して冬季のほうが検出される化合物数が多く、特にアルキルベンゼン類が冬季に検出頻度が高くなるという濃度分布の特徴を明らかとした。更に、新潟県内7河川の河口部及び1港湾内において底質を採取し、スク

リーニングを行った結果、アルキルベンゼン類等 10 種の VOC が検出されたが、その最大濃度は 5.2 ng/g であり、河川水に比べて底質では検出頻度、濃度ともに低いことがわかった。

第 4 章 “大気浮遊粉じん中に存在する PAH 及び *n*-アルカン” では、新潟県内 4 地点において冬季に大気浮遊粉じん試料を採取し、対象化合物を測定した。その結果、すべての対象化合物が検出され、PAH 類及び *n*-アルカン類の合計濃度の最大値はそれぞれ 8.0 ng/m³ 及び 84 ng/m³ であった。また、いずれも工場地域や住居地域に比べて市街地においてやや高い値であったが、種々の発生源から排出される PAH の組成や各発生源の寄与率などには大きな偏りがないことがわかった。また、*n*-アルカンの濃度から大気浮遊粉じんの発生源の推定を行った結果、いずれの地点も自動車などの人為的な寄与が大きいことが推察できた。

“結語”では本論文の総括を述べるとともに、本研究で開発した一斉定量方法の環境保全対策における有用性、並

びに環境計測に関する今後の研究の展望を述べた。

公表論文

- 1) A. Tanabe, H. Mitobe, K. Kawata, M. Sakai: *J. Chromatogr. A*, **754**, 159 (1996).
- 2) A. Tanabe, H. Mitobe, K. Kawata, M. Sakai, A. Yasuhara: *J. AOAC Int.*, **83**, 61 (2000).
- 3) 田辺顕子, 水戸部英子, 川田邦明, 坂井正昭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 481 (1998).
- 4) 田辺顕子, 川田邦明, 水戸部英子, 坂井正昭: 環境化学, **7**, 69 (1997).
- 5) K. Kawata, A. Tanabe, S. Saito, M. Sakai, A. Yasuhara: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **58**, 893 (1997).
- 6) 田辺顕子: 環境化学, **7**, 841 (1997).
- 7) 田辺顕子, 鈴木 茂, 花田喜文: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 939 (1999).
- 8) 田辺顕子, 水戸部英子, 川田邦明, 坂井正昭: 環境化学, **8**, 227 (1998).
- 9) A. Tanabe, H. Mitobe, K. Kawata, A. Yasuhara, T. Shibamoto: *J. Agric. Food Chem.*, in press.

☆

Digest of Doctoral Dissertation

Development of simultaneous analytical methods for hazardous chemicals and their applications to environmental monitoring

Akiko TANABE

Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences,

314-1, Sowa, Niigata-shi, Niigata 950-2144

(Awarded by Tokyo University of Pharmacy & Life Science dated July 25, 2000)

A gas chromatography-mass spectrometric (GC/MS) method has been developed for the simultaneous determination of hazardous chemicals. First, a monitoring system of 90 pesticides and 10 transformation products in river water was established; the pesticides in the dissolved phase were extracted with the solid phase and those in the suspended phase were extracted ultrasonically. Second, an optimum analytical conditions of headspace method were examined to the determination of 53 volatile organic compounds (VOCs) in river water and sediment. Last, an ultrasonic extraction method using ethanol-cyclohexane (1 : 3) was evaluated for the determination of seven polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and eight *n*-alkanes in airborne particulate matter.

These methods were applied to monitoring the target compounds in Niigata Prefecture. First, in monitoring pesticides in Shinano River, 53 compounds were detected, and the distribution ratios of the pesticides from dissolved phases to the suspended phase seem to depend on the concentrations and properties of the compounds. Second, VOCs were determined for 29 compounds from 16 rivers, and the number of detected VOCs was larger in the winter than in the summer. Last, the concentration levels of PAHs and *n*-alkanes in airborne particulate matter were evaluated, and anthropogenic sources, including traffic, were the major contributions to the particulates.

The results of this study will be available for the monitoring and control of hazardous chemicals suspected to damage human health and ecosystems.

(Received October 2, 2001)

Keywords : GC/MS; simultaneous analysis; pesticide; VOC; PAH; *n*-alkane; river water; airborne particulate matter.