

## 第 2 調査研究業績 (講演発表・論文・報告書)

### 1. 講演発表

# 液体クロマトグラフィー／質量分析法 (LC/MS) を用いた

## トリフェニルボラン化合物の分析法

花田喜文、谷崎定二

古賀実 (熊本県立大学)

第10回 環境化学討論会

平成13年5月、愛媛県 松山市

【はじめに】 トリフェニルボラン化合物は、1990年に日本では使用禁止となった有機スズ化合物の代替品として、近年急速に開発が進んだ化学物質である。これらの化学物質は、有機スズ化合物と同様に環境中では開放系で使用されるため、人の健康や生態系に対する悪影響が懸念されている。しかしながら、トリフェニルボラン化合物の使用・輸入量や環境への流出状況は未だ把握されておらず、これらの化学物質の環境中での残留実態を解明することは、環境保全上非常に重要である。一方、トリフェニルボラン化合物は、ピリジンやオクタデシルアミンなどの含窒素化合物との錯体として製品化されているため、揮発性が低く、環境中化学物質の分析に汎用されている GC や GC/MS での分析が困難である。そのため、現在までのところ環境モニタリングに有効と思われる分析法はなく、環境調査の実施例は殆ど見当たらない。そこで、演者らは、近年環境分析への適用が提唱されている液体クロマトグラフィー／質量分析法 (LC/MS) を用いて、代表的なトリフェニルボラン化合物であるピリジン・トリフェニルボランの分析法開発を試み、良好な結果を得たので報告する。

【実験方法】 試薬及び装置： 実験に用いた試薬は、ピリジン・トリフェニルボラン標準品は北興化学工業製、有機溶媒は高速液体クロマトグラフ用、トリフェニルボラン抽出用固相ディスクは 3M 製の環境分析用抽出ディスク Empore™(C18)を用いた。装置は Waters 製高速液体クロマトグラフ (Alliance 2690) 付き四重極型質量分析計 (ZMD 4000) を用い、測定条件は以下のとおりである：カラム, Inertsil ODA-80A(250mm, 1.5mm, 5 $\mu$ m)；移動相, アセトニトリル/水(3:7)→(10分)→アセトニトリル(10分) 0.2 ml/分；注入量, 2  $\mu$ l；イオン化法, 負イオンエレクトロスプレーイオン化 (ESI)；コーン電圧, 30V；SIM モニターイオン, m/z 268, 267, 269。分析操作： アセトニトリルと蒸留水でコンディショニングした Empore™ C18 固相ディスクに、2 M 塩酸を用いて pH 2 以下とした試料 500ml を通水した。通水後、アセトニトリル 20mL で固相ディスクから被検成分を溶出し、溶出液をロータリーエバポレーターで 1mL に濃縮した後、LC/MS で分析した。

【結果及び考察】 MS測定モード： LC/MS の測定モードを決定するため、300 ng/ $\mu$ l のピリジン・トリフェニルボラン標準溶液をシリンジポンプで直接質量分析計に導入し、正及び負イオンのマスペクトルを測定した。その結果、ベースピークイオン強度は、正イオンモードに比べ負イオンモードが 10 倍以上強かった。この結果から、実際の測定には負イオンを用いた。

コーン (ドリフト) 電圧の影響： 被検成分の感度に対するコーン電圧の影響を調べた。結果を Fig.1 に示す。これにより実際の測定には 30kV を採用した。

検出限界： 検量線の最低濃度 (0.05 ng/ $\mu$ l) の標準溶液を用いて統計的手法による装置検出限界を算出した結果、0.0152 ng/ $\mu$ l であった。この値を試料濃度に換算したときの検出限界値は、0.030  $\mu$ g/l(ppb) であり、十分環境調査に適用できる濃度レベルであった。

添加回収試験： 蒸留水、海水及び河川水の各々 500ml にピリジン・トリフェニルボラン 0.2  $\mu$ g を添加 (0.4ppb) し、前述の分析操作に従って添加回収試験を行った。その結果、回収率は全て 85%以上の良好な結果を示した。このときの代表的な SIM クロマトグラムを Fig.2 に示す。妨害ピークの無い良好なクロマトグラムであった。

【まとめ】 本分析法を用いて環境水の添加回収試験を行った結果、全ての試料で 85%以上の良好な回収率が得られた。また、IDLから求めた検出限界は 0.030ppb と非常に低い濃度であった。

以上のことから本法は ppb 以下の濃度レベルのトリフェニルボラン化合物の分析に十分適用可能であった。

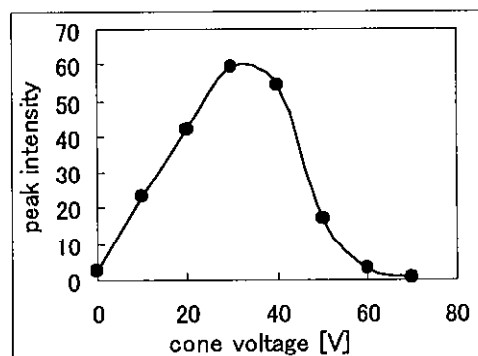


Fig.1 Effect of cone voltage.

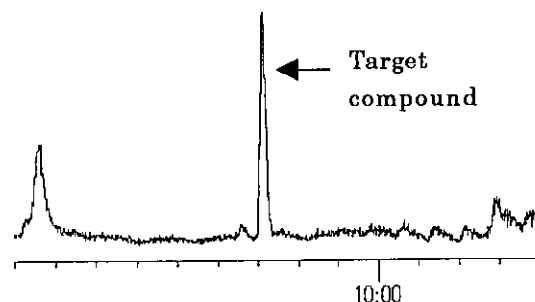


Fig.2 Chromatogram of spiked

## LC/MSによる化学物質分析法の基礎的検討(9)

## LC/MSによる化学物質分析法の基礎的検討(10)

## LC/MSによる化学物質分析法の基礎的検討(11)

花田喜文、谷崎定二

川田邦明、田辺顕子(新潟県保健環境研究所)

小沢秀明、薩摩林光、寺沢潤一、野溝春子(長野県衛生公害研究所)

長谷川敦子(神奈川県環境科学センター)

上堀美智子、今村清、奥村為男(大阪府公害監視センター)

古武家善成、中野武(兵庫県立公害研究所)

剣持堅志(岡山県環境保健研究所)

近藤秀治(北海道環境科学研究所)

鈴木茂(川崎市公害研究所)

森脇洋、山口之彦、福島実、張野宏也、先山孝則(大阪市立環境科学研究所)

第10回 環境化学討論会

平成13年5月、愛媛県 松山市

【目的】ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)では測定が困難な環境中化学物質について、液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)の適用の可能性を検討した。本報は、平成12年度環境庁委託調査である「難揮発性環境化学物質分析法開発マニュアル作成検討調査」における検討で得られた主な知見をとりまとめたものである。

【実験】平成12年度にLC/MSによる分析法の検討を行った項目は次のとおりである。

- ① 環境大気中のアルキルフェノール類の分析法開発
- ② 環境大気中の高分子フタル酸エステル類の分析法開発
- ③ 環境大気中のニトロアレン化合物の分析法開発
- ④ 33種の農薬類について異なった機種でのLC/MS測定条件の比較検討
- ⑤ 環境水中のエチレンビスジチオカーバメート系農薬(マンゼブ、ジネブ、マネブ)の分析法開発
- ⑥ 12年度に開発した30種の農薬の河川水モニタリング調査
- ⑦ 河川水中の合成洗剤(ノニルフェノールポリオキシレート、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)の検出
- ⑧ 底質中の塩素化パラフィン類の同定

【結果及び考察】環境大気中の分析法開発：大気系の分析法開発は環境省の環境中化学物質安全性総点検調査のプライオリティリスト掲載物質の中から選択した。大気試料からの回収試験では、アルキルフェノール類、高分子フタル酸エステル類及びニトロアレン化合物とも概ね良好な回収率を示した。検出限界は、0.1 ng ~ 数十 ng/m<sup>3</sup>であり、環境中に微量に存在する化学物質の調査に十分適用可能な濃度レベルであった。また、検量線の直線範囲の検討では、殆どの物質で、10<sup>3</sup>オーダーの範囲内で注入量と質量分析計の応答強度との間に高い相関関係が得られた。さらに、ニトロアレン類(モノ、ジニトロピレン及びモノニトロフルオランテン)では Collision Induced Dissociation (CID) 法を用いることにより、従来のアミノアレン還元法に頼らずに、高い精度の同定能力を確保することが可能であった。 **農薬類の検討**：LC/MSの機種による農薬のマススペクトル測定と比較では、機種間による大きな差は見られなかった。しかし、中には機種によってマススペクトルが全く得られなかったり、Na付加イオンが検出できない農薬があった。30種の農薬について、実際に石狩川(北海道)のモニタリングを行った結果、河川水からは10種類の農薬が検出された。検出された農薬は、10種類中7種類が除草剤で最も多く、次いで殺虫剤2種、殺菌剤1種の順であった。最も高濃度で検出された農薬はベンタゾンであった。また、マンゼブ等エチレンビスジチオカーバメート系農薬の検討では、イオン対抽出後メチル誘導体化する方法により、従来分析不可能であった被検成分のppb以下の濃度レベルでの分析に成功した。 **塩素化パラフィン及び合成洗剤の検討**：河川水から抽出したノニルフェノールポリオキシレート及び直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のLC/MSクロマトグラムを測定した。また、LC/MSにより底質から塩素化パラフィンと思われる2本のピークを検出した。

# 北九州市における多環芳香族炭化水素濃度

徳原賢、村上能崇、花田喜文

第 42 回 大気環境学会

平成 13 年 10 月、北九州市、産業医科大学

## 1 はじめに

大気浮遊粉じん中に含まれる多環芳香族炭化水素は化石燃料の不完全燃焼によって発生すると言われており、発ガン性が指摘されている化合物が多い。

多環芳香族炭化水素の中でベンゾ[a]ピレンとその異性体であるベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[e]ピレン、ペリレンの 5 種の化合物について、北九州市内の一般環境、沿道、工業地域近傍の 3 カ所で汚染状況を調査した。

## 2 調査方法

### (1) 調査期間

1999 年 5 月から 2000 年 1 月まで 3 カ月ごとに 8 回

### (2) 調査地点

試料採取地点を図 1 に示す。

A 企救丘観測局（一般環境）、B 西本町測定所（沿道）、C 若松観測局（工業地域近傍）

### (3) 試料採取及び分析

ハイボリュームエアサンプラを用いて約 1000 l/min の吸引流量で 24 時間吸引し、対象物質を石英繊維ろ紙に捕集した。そのろ紙の一部をシカゲルマトンで抽出した後、シカゲルマトンでクリーンアップを行い、溶出液を濃縮後、GC/MS（日本電子製 Automass-20）-SCAN 法で定量した。

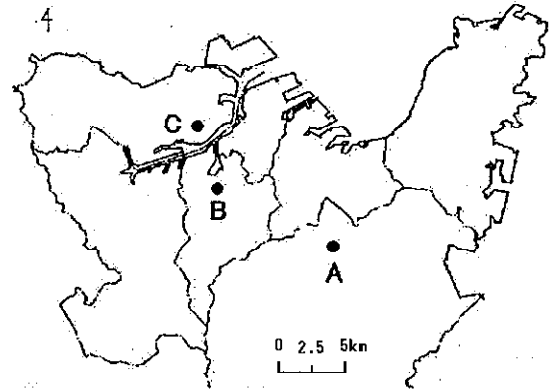


図 1 試料採取地点

## 3 結果

### (1) 検出結果

地点別の各化合物の平均濃度と標準偏差を表 1 に示す。各地点ともベンゾ[b]フルオランテンとベンゾ[k]フルオランテンの和、ベンゾ[a]ピレン、ペリレン、ベンゾ[e]ピレンの順に濃度が高く検出され、ばらつきも大きかった。検出範囲はベンゾ[b]フルオランテンとベンゾ[k]フルオランテンの和が 0.00043~0.0075  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ベンゾ[e]ピレンが 0.000024~0.0012  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ベンゾ[a]ピレンが 0.00017~0.0019  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ペリレンが 0.00005~0.00095  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。

### (2) 地域分類別の比較

ベンゾ[b]フルオランテン+ベンゾ[k]フルオランテンを除いて、西本町測定所が最も高い値を示した。同測定所のベンゾ[a]ピレンの濃度は全国平均<sup>1)</sup>の 0.00046  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  より高かったが、検出範囲内であった。また、地点別に 5 種の化合物の和を比較すると、若松観測局（工業地域近傍）>西本町測定所（沿道）>企救丘観測局（一般環境）となった。

表 1 地点別の多環芳香族炭化水素平均濃度と標準偏差

単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

化合物	A 企救丘観測局		B 西本町測定所		C 若松観測局	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
B[b]F +B[k]F	0.0019	0.0020	0.0026	0.0015	0.0033	0.0022
B[e]P	0.00020	0.00026	0.00034	0.00036	0.00029	0.00015
B[a]P	0.00058	0.00054	0.0012	0.00049	0.00095	0.00056
Pery	0.00027	0.00021	0.00056	0.00033	0.00044	0.00061

1) 環境省環境管理局：平成 11 年度の地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリングの調査結果

# 北九州市内浮遊粉じん中の重金属濃度 -第2報-

崎野始、谷崎定二、花田喜文

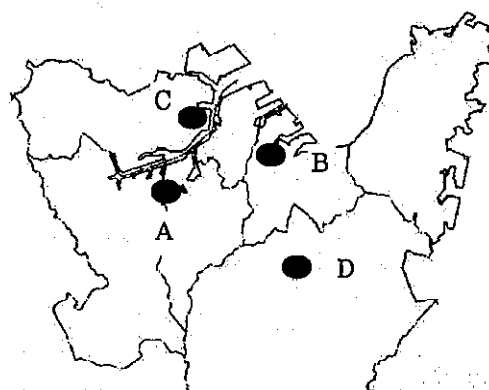
第42回 大気環境学会

平成13年10月、北九州市、産業医科大学

## 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>において、浮遊粉じん(粉じん)中の重金属濃度を調査し、総クロム(Cr)、マンガン(Mn)及びニッケル(Ni)濃度が工業地域や都市部で高い傾向を示すこと、また、当該地域の地域特性として、工場周辺の調査地点(C)を除く全ての調査地点で移動発生源による土壌巻上げの影響が示唆されること、を報告した。

今回、2000年10月から2001年3月にかけて採取した24試料を用い、上記金属にカドミウム(Cd)、銅(Cu)、鉄(Fe)、バナジウム(V)及び亜鉛(Zn)を加え、これらの発生源について検討した。



採取地点概要図

## 2. 調査方法

試料採取は、沿道(A)、住居地区(B)、工場近接地(C)及び郊外(D)の各調査地点において、毎月1回、ハイボリウムエアサンプラーを用いて24時間連続採取した。

重金属濃度は、ガラス繊維ろ紙をフッ化水素酸-硝酸-過酸化水素水で分解後、ICP-MSで定量した。

## 3. 結果と考察

4地点の重金属濃度の平均値を表-1に示す。平均値を比較すると、Cuを除いて郊外のDが最も低い値を示し、前回報告と同様、これらの金属も都市部で高く郊外で低い傾向を示した。

元素間の相関係数を求めた結果(表-2)、Fe、Mn、V及び粉じん総量の間が高い相関がみられた。

Fe、Mn、Vは、(Vの場合、石炭や石油の燃焼でも環境中に放出される<sup>2)</sup>が、現在その影響は殆どないと考えられる。)土壌由来とされる金属であり、粉じんととの相関も高いので、土壌巻上げによる影響が強いと思われる。

一方、土壌の巻き上げと共に移動発生源由来と考えられているCd、Cu、Zn<sup>3)</sup>間の相関は低く、Cd、Cuは粉じんととの相関も低かった。Znは粉じんととの相関がCdやCuの場合よりも高く、Fe、Mn、Vとも比較的高い相関を示した。

### (引用文献)

- 1)崎野始、村上能崇、花田喜文：北九州市内浮遊粉じん中の重金属濃度，第41回大気環境学会講演要旨集，2000
- 2)木村ら訳：環境汚染物質の生体への影響2，クロム・バナジウム，東京化学同人，1977.
- 3)鈴木静夫：大気的环境科学，内田老鶴圃，1993.

表-1 各地点の重金属濃度の平均値(ng/m<sup>3</sup>)

地点	Cr	Mn	Ni	Cd	Cu	Fe	V	Zn	粉じん (.g/m <sup>3</sup> )
A	120	280	35	1.1	140	9400	24	270	220
B	55	63	11	0.96	68	1900	7.6	130	76
C	41	67	12	1.1	250	2100	7.9	160	79
D	15	33	5.6	0.80	81	1100	6.5	98	55

表-2 各重金属及び浮遊粉じん間の相関係数

項目	Fe	Mn	V	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni
Mn	0.998							
V	0.989	0.989						
Cd	0.023	-0.008	-0.032					
Cu	0.217	0.212	0.214	-0.065				
Zn	0.863	0.849	0.832	0.182	0.237			
Cr	0.543	0.536	0.507	-0.007	0.099	0.738		
Ni	0.349	0.347	0.304	0.032	0.084	0.588	0.896	
粉じん	0.973	0.977	0.971	-0.063	0.198	0.800	0.471	0.288

# 酸化チタンを用いた悪臭物質の光分解

谷崎定二、村上能崇、花田喜文

第 42 回大気環境学会

平成 13 年 10 月、北九州市、産業医科大学

## 1 はじめに

酸化チタン光分解法はその特性から、省資源・省エネルギーな悪臭物質処理法として有望であり、これまで多くの検討が行われている。しかしながら、これまでの開発研究では、初期濃度数十あるいは数百  $\mu\text{l/l}$  という通常あり得ないような条件での研究データでの評価が一般的であり、実用上問題となるような悪臭防止法の規制値レベル（例えば、アセトアルデヒドの規制値  $0.05\mu\text{l/l}$ ）での悪臭物質の処理の検討結果は少ない。

今回、われわれは酸化チタンをその構造中に有する再生紙を入手し、濃度  $1\mu\text{l/l}$  以下のアセトアルデヒドについて分解実験を行った。

その結果、数時間で初期濃度の 95% 以上が除去されることが分かった。また、分解実験中にホルムアルデヒドが生成することを LC/MS を用いて確認した。

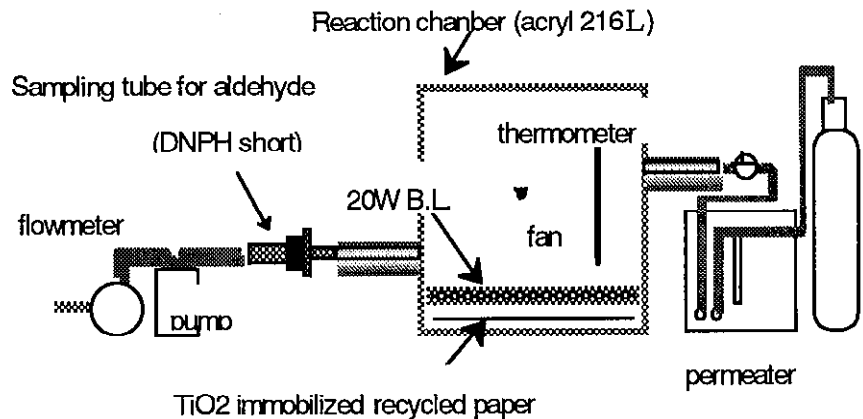


Fig.1 The scheme of photoreactor

## 2 実験方法

Fig.1 に実験装置の模式図を示す。

パーミエータを用いてアセトアルデヒドの標準ガスを実験チャンバ中に導入し、安定したあと密閉して、底面に設置した酸化チタン含有再生紙に紫外線(最大  $1.7\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )を照射した。アセトアルデヒド濃度は、実験用チャンバ中ガスを 3l ずつ定期的にアルデヒド捕集管に吸着させて、濃縮及び誘導体化したのちアセトニトリル 5ml で溶出し、HPLC/UV で測定した。

## 3 結果と考察

Fig.2 に、アセトアルデヒド濃度の経時変化を示すが、光照射開始後 1 時間経過してから濃度が低下しはじめ、420 分で初期濃度の 5% まで低下した。これに対して光触媒を入れない系(コントロール)では、濃度の変化はわずかしか見られなかった。また、酸化チタンが共存する系では実験開始とともにホルムアルデヒドが生成するが時間とともに低減した。これに対してコントロールでは、時間とともにホルムアルデヒド濃度が増加した。

以上のことから、アセトアルデヒド濃度が比較的低い条件でも、酸化チタン光分解が有効に作用することが分かった。しかしながら、反応の初期段階でホルムアルデヒドが生成するため、これを遊離させないようにより吸着性の高い素材の開発が望まれる。

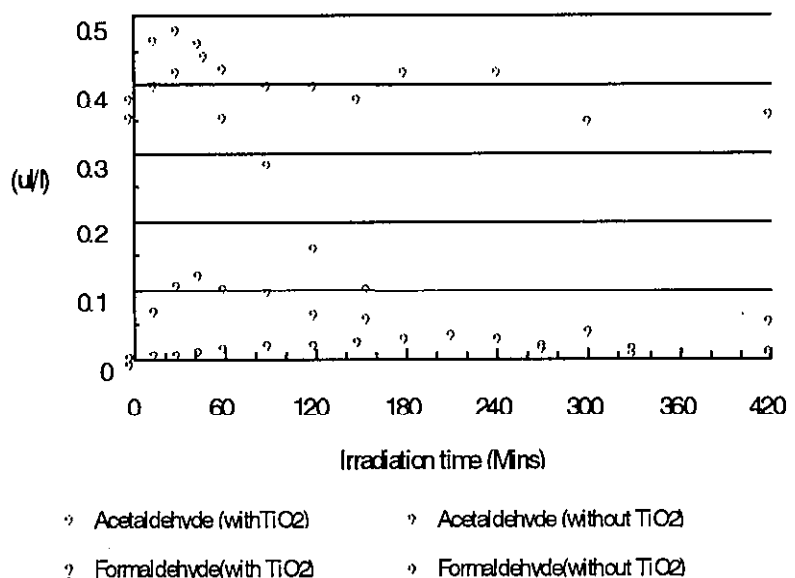


Fig.2 Periodical change of formaldehyde acetaldehyde concentration

# 樹木の葉中の大気汚染物質

村上能崇, 崎野始, 谷崎定二, 徳原賢

第42回大気環境学会

平成13年10月、北九州市、産業医科大学

## 1 はじめに

植物は光合成や呼吸に必要な酸素や二酸化炭素を葉の気孔から取り込むと同時に大気中の汚染物質も取り込んでいることになる。今回、調査対象としたクサキは4月頃に新葉の展開とほぼ同時期に旧葉の全てを落葉するため、落葉中の大気汚染物質を測定すれば年間の地域の汚染度のある程度把握することができる。北九州市内におけるクサキの落葉中の硫黄含有量及び重金属類含有量について調査したので報告する。

## 2 調査方法

### (1) 試料採取

2000年4月8日～4月18日にクサキの落葉を北九州市内9ゾーンの(A～I)で1ゾーンにつき2m以上離れた3カ所から試料採取した。9ゾーンのうち2ゾーン(A,B)は工業地域に、5ゾーン(C～G)は工業地域から1km～2km離れた住居地域に、2ゾーン(H～I)は工業地域から2～5km離れた森林地域に位置する。また、工業地域周辺(A,B)と住居地域(C～G)は1km以内に幹線道路及び2本以上の支線道路がある。

### (2) 試料の前処理

試料は蒸留水で洗浄し、60℃で風乾後、粉碎し、110℃で恒量とした。

### (3) 硫黄分析 (硫酸バリウム重量法)

試料4gを蒸留水に浸出し、ろ液を硝酸分解した後、塩化バリウム液を添加し、硫酸バリウムの重量を測定し、落葉中の硫黄含有量を求めた。

### (4) 重金属類分析 (ICP-MS法)

試料0.5gをマイクロ波分解後、乾固し、硝酸(2+98)で定容とし、ICP-MS(内標準法)によってカドミウム、マンガニウム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ホウ素及びアンチモンを定量し、落葉中の重金属類含有量を求めた。

## 3 結果と考察

硫黄含有量(mg/dry-g)及び重金属類含有量( $\mu\text{g}/\text{dry-g}$ )の各ゾーン値(3カ所平均値)を表1に示す。

### (1) 硫黄含有量

工業地域においてやや多い傾向であるが、住居地域と森林地域はほぼ同じであった。これは、市内の二酸化硫黄濃度の低下により、落葉中の硫黄含有量の地域差が小さくなっているためと考えられる。

### (2) 重金属類含有量

①カドミウム、鉄、ニッケル及びアンチモンは工業地域で多く、離れるにしたがって少なくなる傾向にあり、固定発生源の影響を受けていると考えられる。また、カドミウムと鉄( $r=0.63$ )及びカドミウムとニッケル( $r=0.63$ )に有意な関係がみられた。②銅及び亜鉛は幹線道路から離れるにしたがって少なくなる傾向にあり、移動発生源の影響を受けていると考えられる。③マンガニウム及びホウ素は工業地域からの距離及び幹線道路からの距離との間に有意な関係はみられなかった。マンガニウムについては人為発生源の影響のほかに土壌などの影響が考えられる。

表1 硫黄含有量(mg/dry-g)及び重金属類含有量( $\mu\text{g}/\text{dry-g}$ )の各ゾーン値(3カ所平均値)

項目	工業地域		住居地域					森林地域		平均	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I		
工場地域からの距離(km)	0.0	0.0	1.1	1.5	1.5	1.5	1.8	2.0	5.0	—	
幹線道路からの距離(km)	0.3	0.5	0.7	0.2	0.7	0.2	0.7	1.5	2.5	—	
硫黄含有量(mg/dry-g)	0.53	0.98	0.41	0.41	0.45	0.60	0.47	0.45	0.43	0.48	
重金属類含有量( $\mu\text{g}/\text{dry-g}$ )	カドミウム	5.1	2.8	4.0	1.1	3.0	1.8	1.2	1.2	1.0	2.4
	マンガニウム	1100	980	440	1000	1900	1700	850	1100	1000	1100
	鉄	260	270	250	190	230	220	170	190	200	220
	ニッケル	6.6	2.3	1.8	2.0	2.5	1.9	3.5	1.3	1.3	2.4
	銅	5.8	4.4	5.3	5.6	5.8	6.8	4.1	6.3	3.9	5.3
	亜鉛	23	17	19	19	18	18	13	17	12	17
	ホウ素	0.14	0.05	0.28	0.24	0.16	0.14	0.17	0.47	0.21	0.21
アンチモン	0.17	0.59	0.16	0.17	0.13	0.13	0.19	0.08	0.09	0.19	

# 北九州市内における大気中揮発性有機化合物濃度

山口理香、徳原賢、花田喜文、竹内良治  
第 27 回 九州衛生環境技術協議会  
平成13年10月、福岡市

## 1 はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) は環境中に排出された場合、その化学的、物理的な特性により気相へと移行しやすい。そのため、多種類のVOCが大気中に存在し、その中には発がん性等、人の健康に有害な影響を及ぼす恐れのある物質も含まれている。そのため、これらの物質による人への健康被害や生態系の悪影響が懸念される。今回、北九州市内で41種のVOC濃度を容器採取法(キャニスター法)を用いて調査し、将来において環境被害が生じた場合の基礎データを収集しておくとともに、検出された物質の由来等について考察したので報告する。

## 2 調査方法

### (1) 調査期間

1999年5月から2001年2月まで3カ月ごとに4回。

### (2) 調査地点

試料採取地点を図-1に示す。

A: 一般環境、B: 沿道、C: 工業地域近傍

### (3) 試料採取及び分析

有害大気汚染物質測定法マニュアル及びUS-EPAのT0-14法に従った。

試料採取は、3.5 mL/min の流量に調整した機械式マスフローコントローラーを装着したSUMMA型のキャニスターを用いて、24時間連続採取(減圧採取法)で行った。試料捕集後、キャニスターを実験室に持ち帰り加湿窒素ガスを用いて200 kPaに加圧希釈した後、分析に供した。

ガスクロマトグラフ/質量分析法(GC/MS)には、Entech 7000型キャニスター試料濃縮装置付きHewlett-Packard MODEL 6890-5973型ガスクロマトグラフ/質量分析計を用いた。

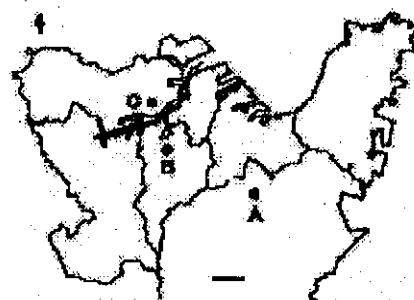


図-1 採取地点概要図

## 3 結果と考察

### (1) VOCの検出状況

測定対象とした化合物を表-1に示す。今回の調査では1,2-ジプロモエタンを除く全ての化合物が検出された。検出された化合物の濃度範囲は0.009 ~ 24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、最も高い濃度で検出された化合物は、沿道地点(B)のトルエンであった。この化合物は、沿道以外の一般環境及び工業地域近傍でも対象化合物中で最も高い濃度で検出された。沿道の濃度(24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )が一般環境での濃度(10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )に比べて2倍以上高いことから、トルエンについては、自動車排ガスの影響を受けている可能性が示唆された。

### (2) フロン

フロンの測定結果を図-2に示す。物質毎の平均濃度は、フロン-11が1.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フロン-12が2.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、フロン-113が0.54  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  及びフロン-114が0.13  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。これらの化合物については、地点ごとに大きな濃度の違いが見られなかったこと、地域汚染のない屋久島<sup>1)</sup>や大都市地域である川崎市<sup>2)</sup>の濃度と同レベルであったことから、大気中に広い範囲で均一に拡散していることがわかった。

### (3) 塩素化合物

塩素化合物の測定結果を図-3に示す。3地点の年平均値を比較すると、最も高かったのはクロロメタン2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、次いでp-ジクロロベンゼン1.1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ジクロロメタン1.0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の順であった。これらの化合物の濃度を地点別に比較すると、クロロメタンは沿道(B) > 工業地域近傍(C) > 一般環境(A)の順であった。クロロメタンの使用は、主に医薬品、農薬などとされており、今回の調査で沿道が最も高く検出された原因は分からなかった。p-ジクロロベンゼンの濃度は、一般環境で最も高く検出され、沿道、工業地域近傍の順であった。この物質は、主に家庭用防虫剤に使用されていることから、一般環境が最も高かったのは住宅からの発生によるものと考えられる。金属脱脂洗剤等で使用されているジクロロメタンは、工業地域近傍で最も高く、沿道、一般環境の順であった。



表-1 測定対象化合物名

No	化合物名	No	化合物名
1	フロン12	21	トリクロロエチレン
2	クロロメタン	22	cis-1,3-ジクロロプロペン
3	フロン114	23	trans-1,3-ジクロロプロペン
4	塩化ビニルモノマー	24	1,1,2-トリクロロエタン
5	1,3-ブタジエン	25	トルエン
6	プロモエタン	26	1,2-ジプロモエタン
7	クロロエタン	27	テトラクロロエチレン
8	フロン11	28	クロロベンゼン
9	アクリロニトリル	29	エチルベンゼン
10	1,1-ジクロロエチレン	30	m-,p-キシレン
11	ジクロロメタン	31	スチレン
12	フロン113	32	o-キシレン
13	1,1-ジクロロエタン	33	1,1,2,2-テトラクロロエタン
14	cis-1,2-ジクロロエチレン	34	1,3,5-トリメチルベンゼン
15	クロロホルム	35	1,2,4-トリメチルベンゼン
16	1,2-ジクロロエタン	36	m-ジクロロベンゼン
17	1,1,1-トリクロロエタン	37	p-ジクロロベンゼン
18	ベンゼン	38	o-ジクロロベンゼン
20	1,2-ジクロロプロパン	40	ヘキサクロロブタジエン

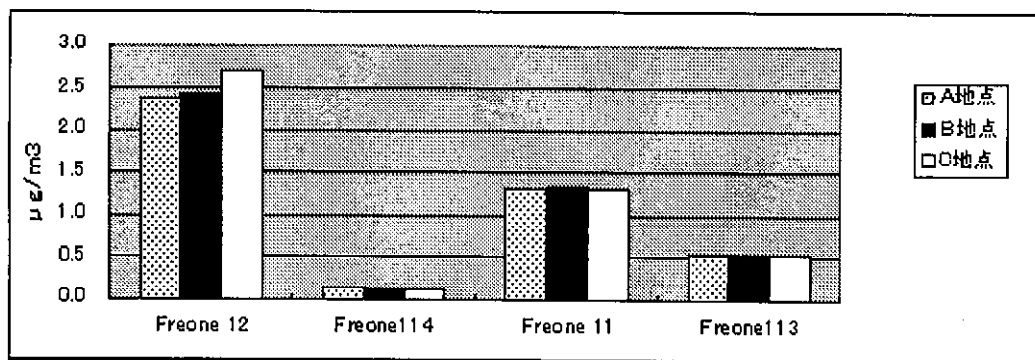


図-2 北九州市内のフロン濃度

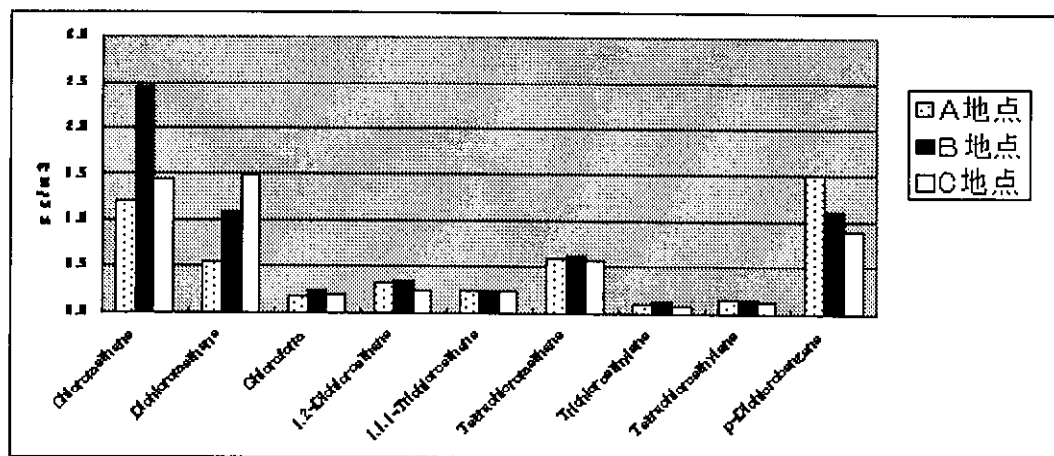


図-3 北九州市内の塩素化合物濃度

引用文献

- 1) Koga, M., Hanada, Y., Zhu, J. and Nagafuchi, O.: Determination of ppt level of atmospheric volatile organic compounds in yakushima, remote south-west island of Japan, Microchemical J., 68, 257-264 (2001)
- 2) 環境省地球環境局：平成12年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書

# 北九州地域の浮遊粒子状物質中金属元素の特性

崎野 始、谷崎 定二

第2回大気環境学会九州支部研究発表会

平成14年1月、福岡市

## 1. はじめに

北九州地域の浮遊粒子状物質（浮遊物質）の汚染状況を把握するため、浮遊物質中の Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ca, V, Cr, Mn, Be, Mg, Al, Pb 濃度を2000年10月から2001年9月にかけて調査し、各金属元素の濃度分布について考察した。

## 2. 調査方法

周囲の環境が異なる4ヶ所（図-1）、A：沿道、B：住居地区、C：工場近接地、D：郊外の浮遊物質を毎月1回、ハイボリウムエアサンプラーを用いてガラス繊維製ろ紙に24時間採取した。

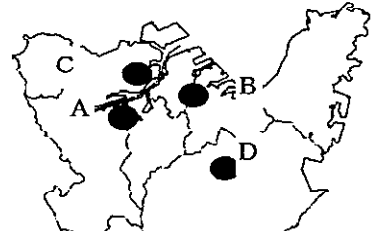


図-1 採取地点概要図

金属濃度は、ろ紙をフッ化水素酸-硝酸-過酸化水素水を用いて分解後、ICP-MSで定量した。

## 3. 結果と考察

4地点の平均濃度を比較すると、Ca, Be, Mg, Alを除いて、郊外のDが最も低い値を示した。これらの金属濃度をFe, Znとともに図-2に示す。この傾向は、和田ら<sup>1)~3)</sup>が示している「金属濃度は商工地域や都市部で高く、田園地域や非都市部で低い。」と一致した。

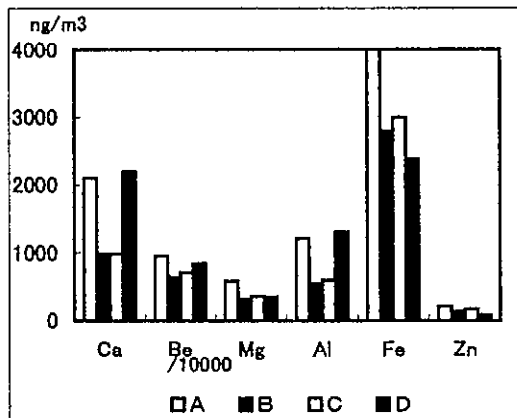


図-2 各地点のCa, Be, Mg, Al, Fe, Zn 平均濃度

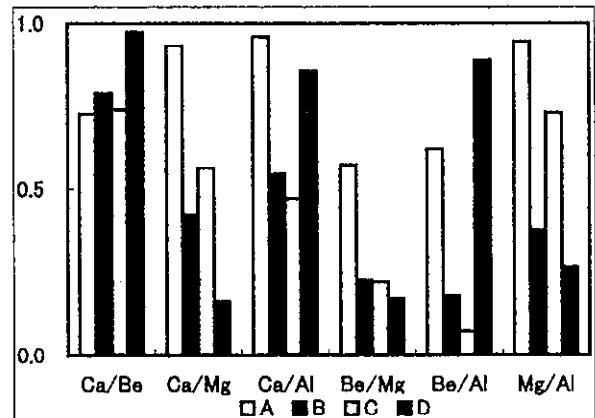


図-3 各地点 Ca, Be, Mg, Al の相関係数

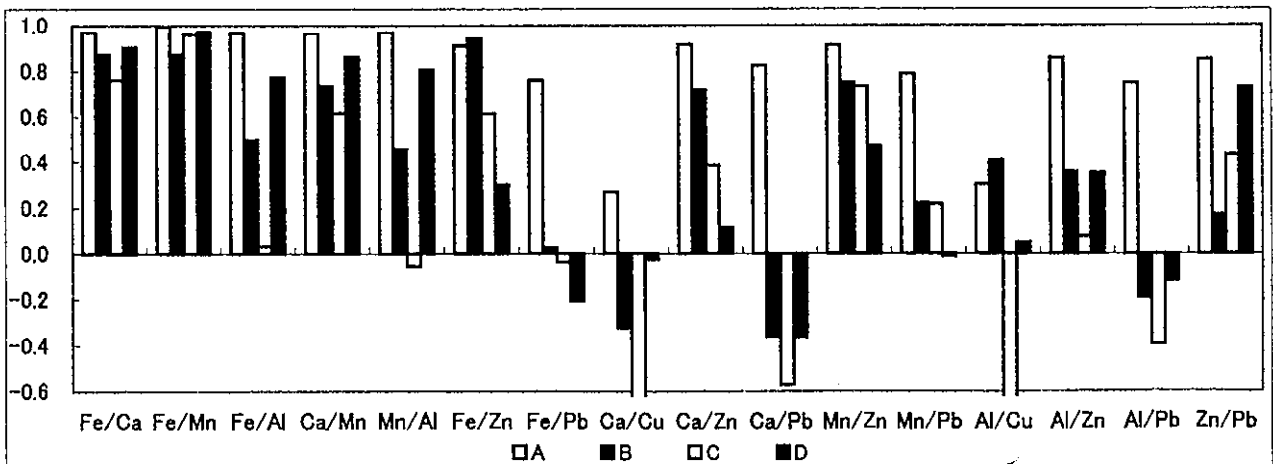


図-4 各地点の相関係数の比較

各地点における Ca, Be, Mg, Al の相関係数（図-3）を求めた結果、A地点では、全ての金属間で高い相関がみられた。D地点では Ca-Be-Al間で、B地点では Ca-Mg 間にのみ高い相関がみられた。このように、金属間の相

間に違いがみられたことは、それぞれの地点で各金属の発生源が異なっていることが示唆された。そこで、各金属の相関係数を求め、Fe, Ca, Mn, Al, Cu, Zn, Pb の相関係数の比較を図-4に示した。A地点では前述と同様、全ての金属間に高い相関がみられた。一方、工場近接地のC地点の相関は、他の地点とは異なった特徴を示し、CaとCu及びPb間では負の相関がみられた。

Fe, Ca, Mn, Alは、土壌による影響を、また、Cu, Zn, Pbは自動車排出粒子の影響を受ける<sup>4)</sup>といわれている。このことから、沿道のA地点をはじめとする各地点では、移動発生源による土壌巻き上げ等の影響を受けていることが示唆された。

さらに、C地点ではそれらに加えて、周囲の発生源の影響を受けていることも示唆された。

とはいえ、金属濃度や相関係数では、土壌や人為汚染等による影響を明確に把握できない。

そこで、京谷と岩附<sup>4)</sup>は、各金属の地殻中濃度を基準とした濃縮係数(EF値)を求め、その値からそれらによる影響の評価を行った。

即ち、濃縮係数は次式から求められる。

$$EF = \frac{\text{浮遊物質中の対象元素濃度} / \text{浮遊物質中のAl濃度}}{\text{地殻中の対象元素濃度} / \text{地殻中のAl濃度}}$$

- EF = 1 : 濃縮なし、土壌起源
- > 1 : 濃縮、土壌以外の起源
- < 1 : 希釈

この計算式から求めた各地点の金属元素の平均EF値を、図-5から7に示した。

Cd, Cu, Zn, As, Se, Pbの平均EF値(図-5)は、他の金属のEF値よりもかなり大きく、特に、SeのEF値は最高値の約10000を示した。地点別にみると、A地点は他の地点よりも高い値を示した。郊外のD地点でさえも約100から2000もの値を示した。従って、これらの金属は土壌以外の起源、すなわち、人為的な影響を受けていることが伺われた。

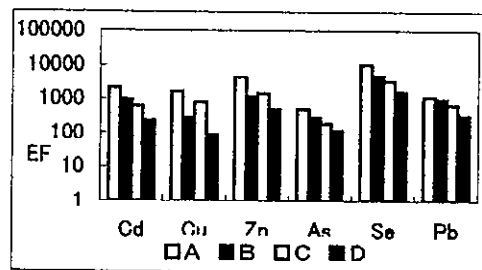


図-5 Cd, Cu, Zn, As, Se, Pbの平均EF値の比較

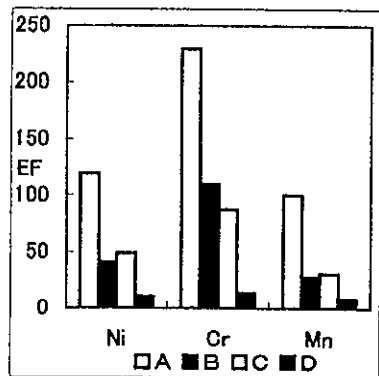


図-6 Ni, Cr, Mnの平均EF値の比較

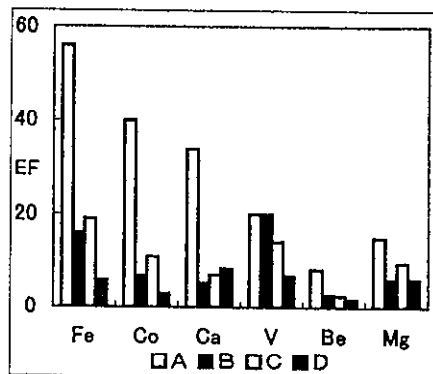


図-7 Fe, Co, Ca, V, Be, Mgの平均EF値の比較

また、Fe, Co, Ca, V, Be, MgのEF値(図-7)は低く、主として天然由来と思われる。実際に、D地点のこれらの金属のEF値は、2から10と低値を示した。BおよびC地点のEF値は、Fe, CoがD地点の約3倍の値を示したものの、ほぼ同レベルの値を示した。

#### 4. まとめ

- 1) 各金属元素濃度は、Ca, Be, Mg, Alを除き、工業地域や都市部で高い傾向を示した。
- 2) 地点Aでは、移動発生源による土壌巻き上げの影響だけでなく、他の人為的な影響が示唆された。
- 3) 地点Cは、周囲の発生源の影響を強く受けていることが示唆された。
- 4) 地点B, C, DのFe, Co, Ca, V, Be, Mgは、主として天然由来と思われた。

(引用文献)

- 1) 古明地 哲人: 降下ばいじん中の金属元素、金属、67, 191-196('97)
- 2) 和田 攻、稲葉 裕訳: 環境汚染物質の生体への影響 1. マンガン・アスベスト、東京化学同人('77)
- 3) 長橋 捷、和田 攻訳: 環境汚染物質の生体への影響 3. ニッケル、東京化学同人('77)
- 4) 京谷 智裕、岩附 正明: 大気中微小粒子と粗大粒子の質量および各種元素濃度の特徴と季節変化、大気環境学会誌, 35, 287-300('00)

# ppb レベルの悪臭物質に対する光触媒分解

谷崎定二、村上能崇、花田喜文  
第3回「チタニアとその応用」に関する研究発表会  
平成14年3月、福岡市

## 1 はじめに

酸化チタン光分解法はその特性から、省資源・省エネルギーな悪臭物質処理法<sup>1)</sup>として有望である。これまで多くの開発研究が行われており、防・脱臭機能を持たせた応用製品が市販され売り上げ高を伸ばしている。

しかしながら、これまでの開発研究では、その多くが悪臭物質の初期濃度数十 ppm (ul/l)あるいは数百 ul/l という、通常の大気環境中ではあり得ないような高濃度条件で検討されており、悪臭物質が通常問題となるようなサブ ul/l レベル (例えば、代表的な悪臭物質である、メチルメルカプタンの閾値は数 fl/l<sup>2)</sup>であり、悪臭防止法の規制値は 2nl/l<sup>3)</sup>と設定されている。)での検討結果は少ない。このため、希薄な悪臭物質を対象とした検討結果が求められているところである。しかしながら、検知管で測定不能な濃度レベルの悪臭物質は、その分析にあたって特殊な装置と大量のサンプルが必要となる。このため、光分解実験系を構成するには、悪臭物質の吸着を防ぐためになるべく不活性な材質で、大容量の実験チャンバを構成しなくてはならないなど、いくつかの困難が伴う。

今回われわれは、(株)リーテックの協力を得て、酸化チタンをその構造中に有する再生紙を入手し、濃度 1ul/l 以下の悪臭物質 (アセトアルデヒド、硫化メチル、二硫化メチル及びメチルメルカプタン) について分解実験を行った。その結果、各物質とも太陽光レベルの紫外光が照射された実験条件で、数時間で初期濃度の 95% 以上が除去されることが明らかになった。また、これらの副生物についても若干の知見を得たので報告する。

## 2 実験

### (1) 器材

#### ア 光触媒

光触媒には、株式会社リーテック製酸化チタン含有再生紙 (商標名エンゼルペーパー) を用いた。

#### イ 光源

光源には、20W ブラックライトを使用した。光触媒表面での紫外線強度がいずれも約 1uW/cm<sup>2</sup> となるようにスペーサを用いて距離を調節した。この時照射した紫外線の強度は、秋期の晴天の日にガラス窓を通して照射される天然紫外光の強度を再現している。

### (2) アセトアルデヒド、硫化メチル及び二硫化メチルの光分解実験

Fig.1 に実験に使用した装置の概念図を示す。アクリルで容積 216L の実験用チャンバを作成し、チャンバの底面に光触媒 (800cm<sup>2</sup>) 及び空気攪拌用のファンを設置した後、光源とともに封入した。この中に、パーミエータまたはガスタイトシリンジを用いて悪臭物質の標準ガスを導入し、チャンバ内の濃度が、アセトアルデヒド 500ul/l、硫化メチル及び二硫化メチル 30ul/l になるように調製した。実験中は、ファンをを回転させてチャンバ内の空気を攪拌し、この実験チャンバ中のガスを定期的にサンプリングして試料ガスとした。標準ガス導入後、悪臭物質の濃度が安定した後、光触媒に紫外線を照射し悪臭物質濃度の経時変化をモニタした。

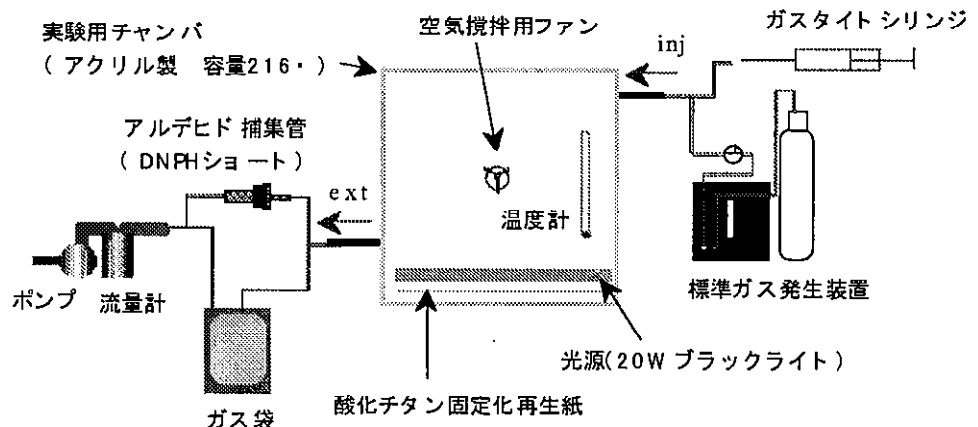


Fig.1 実験装置の模式図  
(アセトアルデヒド、硫化メチル及び二硫化メチルの光分解実験用)

### (3) メチルメルカプタンの光分解実験

Fig.2 に使用した装置の概念図を示す。メチルメルカプタンは吸着性が強く、アクリル製の実験チャンバでは実験できなかったため、ガラスで容積 4.3l のフランジを作成し、

これを用いて実験を行った。この中に、光触媒 (100cm<sup>2</sup>) を封入したあと、メチルメルカプタンの標準ガスを導入し、フランジ内の濃度が 20 $\mu$ l/l になるように調製した。このフランジ中のガスを定期的にサンプリングして試料ガスとしメチルメルカプタン濃度の変化を測定した。濃度が安定したあとフランジの外側から光触媒に紫外線を照射し、メチルメルカプタン濃度の経時変化をモニタした。

#### (4) 分析操作

悪臭物質の分析は、悪臭分析法<sup>4)</sup>及び有害大気汚染物質測定法<sup>5)</sup>を基にして行った。

##### ア アセトアルデヒドの分析

アセトアルデヒドの濃度は、試料ガスを、実験チャンバから 3L ずつアルデヒド捕集管に吸着させて、濃縮及び誘導体化したのちアセトニトリル 5ml で溶出し、HPLC/UV に導入して測定した。HPLC 条件は、Table1 に示す通りである。

##### イ 硫化メチル、二硫化メチル及びメチルメルカプタンの分析

硫化メチル及び二硫化メチルの濃度は、試料ガス 10、100ml を、ガスタイトシリンジを用いて濃縮管付き GC-FPD に導入して測定した。GC 条件は、Table2 に示す通りである。

Table1 HPLCcondition

Column: Lichrocart (Kanto Kagaku) 250mm \* 4mm(i.d.) 40 $\mu$ C  
Solvent: Acetonitril 60% / water 40%  
flow rate 1ml/min  
Detector: UV 360nm

Table 2 GC condition

Concentration tube temp: -183 $\mu$ C(0min)-125 $\mu$ C/min-70 $\mu$ C(3min)  
Column:25% $\beta$ , $\beta$ -ODPN: 3m, 3mm (i.d.)  
Carrier: He 60ml/min  
Injection temp: 130 $\mu$ C  
Oven: 70 $\mu$ C  
Detector: FPD(H2 90ml/min, air 70ml/min)

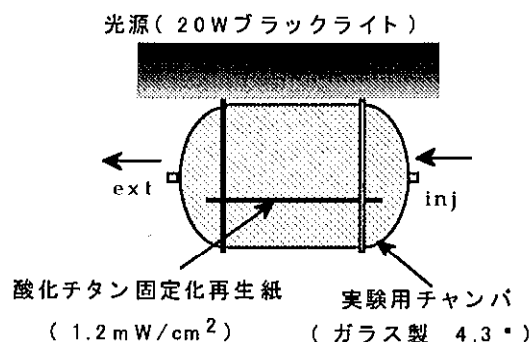


Fig.2 実験装置の模式図  
(メチルメルカプタンの光分解実験用)

### 3 結果と考察

#### (1) アセトアルデヒドの分解実験

Fig.3 に、アセトアルデヒド濃度の経時変化を示す。アセトアルデヒド濃度は、光照射開始後 1 時間経過してから低下をはじめ、420 分で初期濃度の 5% まで低下した。これに対して光触媒を入れない系 (コントロール) では、濃度の変化はわずかしか見られなかった。反応初期においてアセトアルデヒド濃度が増加するが、これは光照射前にチャンバ内に導入され、酸化チタン固定化再生紙と吸着平衡状態にあったアセトアルデヒドが、光照射により加熱脱着され、バルクに放出されたためであると考えられる。また、光分解に伴う副生物としては、ホルムアルデヒドが確認された。ホルムアルデヒドは、コントロールでもわずかながら発生したが、光触媒が共存すると、ホルムアルデヒド濃度が低減するのに対し、コントロールでは、時間とともにホルムアルデヒド濃度が増加することが分かった。

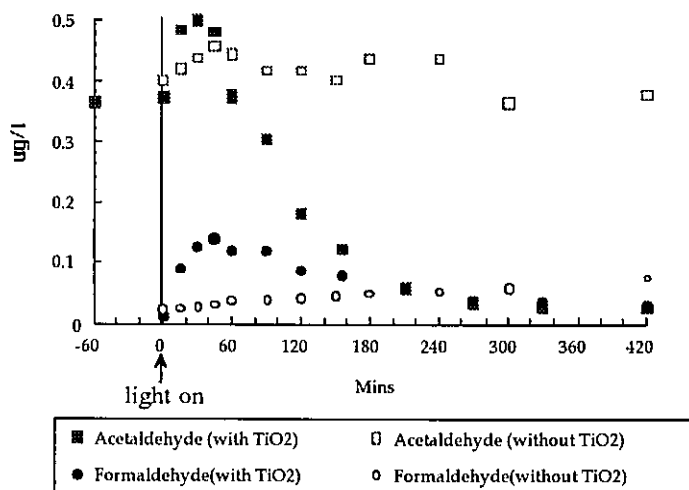


Fig.3 Periodical change of acetaldehyde and formaldehyde

#### (2) 硫化メチル及び二硫化メチルの分解実験

Fig.4 に硫化メチル及び二硫化メチル濃度の経時変化を示す。硫化メチル及び二硫化メチル濃度は、光照射開始直後から速やかに低下し、20 分で半減し 120 分で初期濃度の 5% 以下となった。これらの物質は、初期濃度は異なるもののアセトアルデヒドよりも光分解の速度が速いことが分かる。このときにはアセトアル

デヒドの分解実験で見られたような光照射開始後の濃度上昇は見られなかった。このため、硫化メチル及び二硫化メチルは、アセトアルデヒドよりも酸化チタン固定化再生紙に吸着しにくいものと考えられる。また、光分解実験中に、二硫化炭素が反応中間物として生成し、時間とともに増加することが分かった。これに対してコントロールでは、硫化メチル及び二硫化メチル濃度の変化は、ほとんど見られなかった。

### (3) メチルメルカプタンの分解実験

Fig.6 にメチルメルカプタン濃度の経時変化を示す。メチルメルカプタン濃度は、光照射開始とともに低下し、120分で初期濃度の1/3、300分で1/10以下に低減することが分かった。実験用のフランチの容積がチャンバに比べて1/50以下であり、かつ光触媒の面積が異なること等から、単純な比較は難しいが、硫化メチルや二硫化メチルと比較すると、光分解速度はかなり遅いものではないかと思われる。光分解実験中には、二硫化炭素と硫化水素が反応中間物として生成することが確認されたが、反応が進むと共に硫化水素濃度は低減するが、二硫化炭素濃度は増加して行くことがわかった。また、コントロールでは、メチルメルカプタン濃度の変化はほとんど見られなかった。

## 4 まとめ

今回の検討結果から、悪臭防止法の規制値レベル（アセトアルデヒド 0.05u/l、硫化メチル 0.01u/l、二硫化メチル 0.009u/l 及びメチルメルカプタン 0.002u/l）で存在する悪臭物質を、酸化チタンを固定化した再生紙及び太陽光レベルの紫外線を組み合わせることにより、濃度を低減できることが明らかになった。

今回、室内で酸化チタンを含有する壁紙に太陽光が照射されている状況を再現する目的で、密閉チャンバ中で酸化チタンを含有する紙に紫外線を照射するのみというシンプルな実験系を採用した。その結果、反応時間等に若干の問題があるものの悪臭の防止・処理方法として十分実用できるものと考えられる。しかしながら、これらの分解処理については、反応副生物の発生が問題となるところではある。ここでは、アセトアルデヒドの光分解反応の初期段階において、ホルムアルデヒドの生成が確認された。また、有機硫黄化合物の光分解では、二硫化炭素が生成することも明らかになった。これら反応副生物については、濃度こそ高くないものの、初期物質よりも有害な場合もあるため、今後はこれらを遊離させないような吸着性の高い素材、あるいはより効率良く分解処理できるような高活性な素材の開発が望まれる。

- (引用文献) 1) T.OBEE: Environ. Sci. Technol. 30, 3578 (1996)  
 2) 悪臭物質測定マニュアル, p219 (1994), 環境庁  
 3) 北九州市の環境, p114 (2001), 北九州市環境局  
 4) 悪臭物質測定マニュアル, p16-p43 (1994), 環境庁  
 5) 有害大気汚染物質測定の実際, p157-p179 (1997), 財団法人日本環境衛生センター

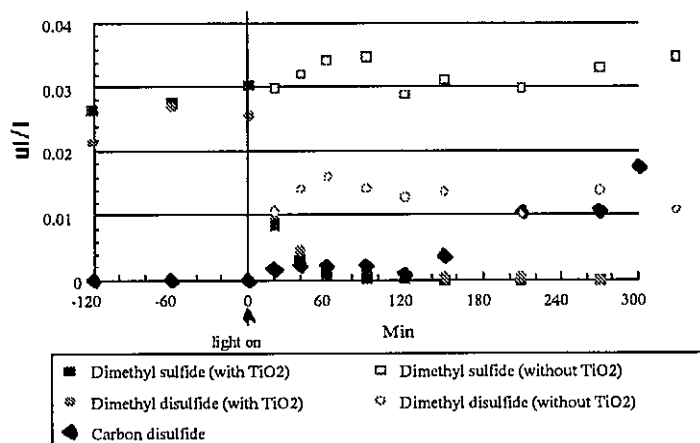


Fig.4 Periodical change of dimethyl dulfide, dimethyl disulfide and carbon disulfide

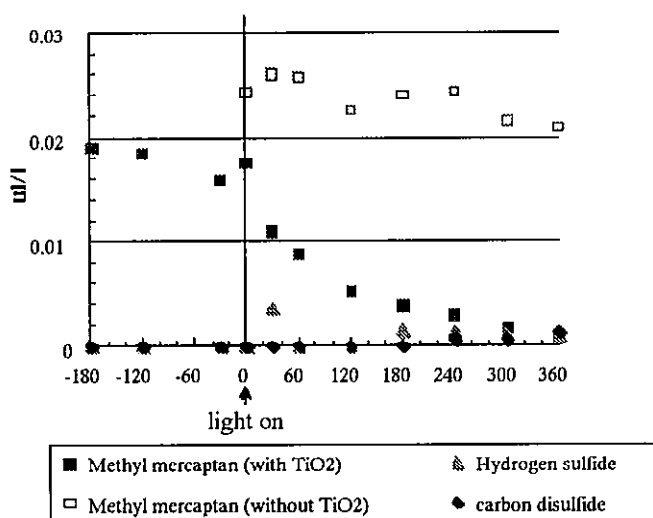


Fig.5 Periodical change of methyl mercaptan, hydrogen sulfide and carbon disulfide

# 食品中ビスフェノール A の簡易測定法の検討

川村誠二、大和康博、吉川克彦、城戸浩三  
第 38 回全国衛生化学技術協議会（千葉市）  
平成 13 年 11 月

## 【はじめに】

内分泌攪乱物質の一つに挙げられているビスフェノール A（以下、BPA という）は、プラスチック製食器や、缶詰の内部コーティング材からの溶出が報告されており、河川水などの環境水中や食品中などから広く検出されている。BPA の測定方法としては、GC/MS や HPLC 法が用いられているが、抽出、誘導体化など操作が煩雑であり測定に時間がかかるとともに、有機溶媒などを多量に必要とする。そこで食品中の BPA の測定をスクリーニング的に簡易に多くの検体処理を行う方法として、臨床検査の分野で幅広く用いられている酵素免疫測定法（以下、ELISA 法という）について検討を行った。

## 【方法】

ELISA 法の BPA 測定用キットとして市販されている A、B 2 社の測定キットについて検討を行った。両社ともに抗原酵素複合体・競合 ELISA 法で、それぞれの対象試料、測定範囲の仕様は次のとおりである。

社名	対象試料	測定範囲(濃縮なし)	測定波長
A	環境水	5 ~ 500 ng/mL	450 nm
B	生体試料(血清、血漿)	0.3 ~ 100 ng/mL	492 nm

試料としてコーヒー（加糖）、紅茶（加糖）、緑茶、ビールを用いた。試料に BPA を無添加の場合とそれぞれ 10ng/mL、20ng/mL の濃度になるように添加したものについて ELISA 法で測定した。

## 【結果と考察】

競合法は、試料に測定対象物質が多く含まれているほど発色が抑えられ吸光度が低くなる。測定結果は、標準液又は試料の吸光度(B)をブランクの吸光度( $B_0$ )で除した値  $B/B_0(\%)$  で表した。標準曲線は、両社ともに仕様の範囲でほぼ良好であった。(図 1、2)

しかし、試料の  $B/B_0(\%)$  はすべて標準液と比較して低かった。全体的に A の方が B よりも低く出る傾向があり、

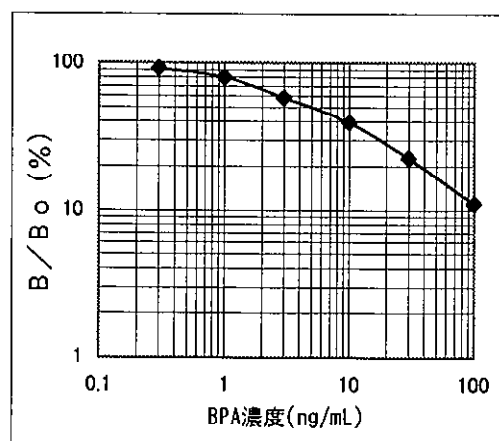
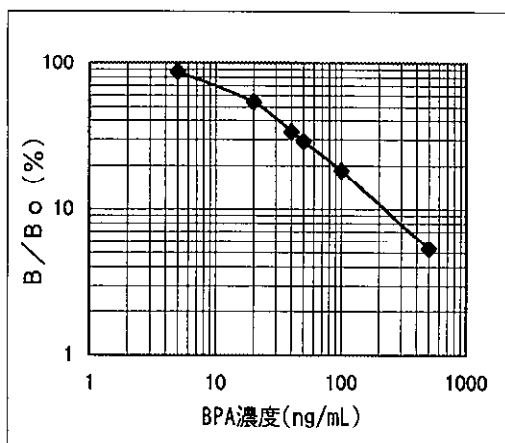


図1 標準曲線 A

図2 標準曲線 B

表 1 BPA 濃度 0 の B/Bo(%)

試料名	B/Bo(%)	
	A	B
コーヒー	41.9	39.2
紅茶	3.0	56.9
緑茶	7.3	43.9
ビール	21.0	67.8

表 2 BPA 濃度 10ng/mL の B/Bo(%)

試料名	B/Bo(%)		試料/標準液	
	A	B	A	B
コーヒー	39.0	25.4	60.5	64.8
紅茶	2.9	25.4	4.5	64.8
緑茶	4.8	26.8	7.4	68.4
ビール	22.8	28.3	35.3	72.2
標準液	64.5	39.2	100	100

特に A で紅茶と緑茶が低く標準液の 5%程度しかなかった。その他は、A でコーヒーが 41.9~60.5%、ビールが 21.0~43.9%で、B は、4 試料ともに大きな差は無く約 40~70%の範囲であった。これは、試料中にマイクロプレートに固着された抗体に捕捉される物質が含まれているため、その物質により発色が抑えられ吸光度が低くなったものと考えられる。そ

表 3 BPA 濃度 20ng/mL の B/Bo(%)

試料名	B/Bo(%)		試料/標準液	
	A	B	A	B
コーヒー	31.3	18.3	58.0	65.4
紅茶	2.8	19.4	5.2	69.3
緑茶	3.5	13.6	6.5	48.6
ビール	23.7	18.6	43.9	66.4
標準液	54.0	28.0	100	100

こで、前処理として試料を水で洗浄してみた。BPA 無添加の試料 5 mL を固相カートリッジ(GL Pak PLS-2)に通し水 10 mL で洗浄後、アセトン：メタノール (1 : 1) 5 mL で溶出させ、濃縮・乾固して水 5 mL に再溶解した試料を測定したが結合率の改善はみられなかった。また、洗浄水の量を変えて同じように処理して測定したが、やはり改善はみられなかった。

ELISA 法は、前処理が簡単で短時間に大量の検体を処理できる等の特徴があるが、測定する試料により抗原抗体反応を阻害または増長する要因を取り除く必要がある。特に食品等の夾雑物の多い試料を測定する場合、前処理は不可欠となる。今回検討した飲料食品中には、発色を阻害する物質が含まれており、これを除去するための前処理法の検討が今後の課題となる。



# カエルの体内から卵へのダイオキシン類の物質移動

門上希和夫 (北九州市環科研)

武石全慈 (北九州市自然史博)

倉本満, 小野勇一 (環境ホルモン北九州委)

第10回環境化学討論会 (松山市)

平成13年5月

## 1 はじめに

1995年6月に北九州市の山田緑地において、前肢過剰のヤマアカガエル (*Rana ornativentris*) が発見されて以来、我々は遺伝及び環境面から原因究明を続けている。1999年の土壌及びカエル2種 (産卵期のヤマアカガエル及びニホンアカガエル *R. japonica*) を対象としたダイオキシン類調査において、カエルのダイオキシン類の生物濃縮に PCDDs/DFs と Co-PCBs で差があること、2,3,7,8-体が他の異性体に比べて生物濃縮されやすいこと、またオス・メスの濃度に性差 (Fig. 1) があり、その原因は卵への物質移動である可能性が高いことが確認された。そこで、2000年に比較的高濃度が検出されたメスの卵 (10卵塊) を対象に、ダイオキシン類調査を行った。ここでは、カエルから卵への物質移動を中心に山田緑地内でのダイオキシン類の挙動を報告する。

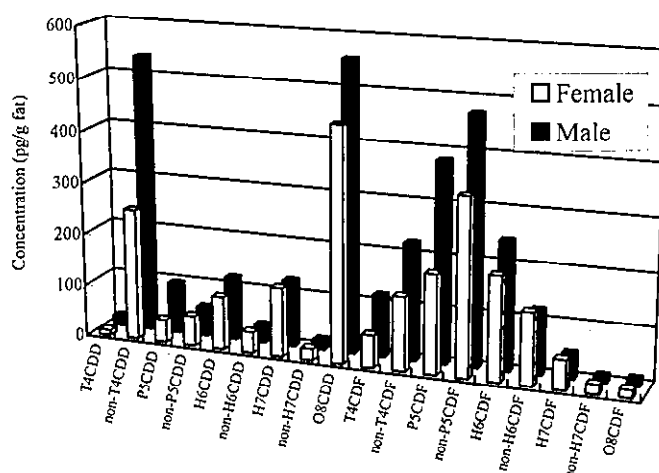


Fig. 1 Sexual differences of PCDDs/DFs concentrations

## 2 メスの体内と卵のダイオキシン類濃度

調査した10個体の体内濃度と卵のダイオキシン類濃度 (幾何平均, pg-TEQ/g wet) は、卵が 10.5 (範囲: 4.1-31.0), 体内が 3.55 (範囲: 2.05-4.68) であり、湿重量換算では卵が、体内に比べて約3倍高濃度であった。しかし、卵の脂肪分は 5.59%と体内 (1.12%) の約5倍であり、脂肪換算濃度 (pg-TEQ/g fat) では、体内 (幾何平均 317) が卵 (幾何平均 187) に比べて高濃度であった。

## 3 異性体毎の体内濃度と卵中濃度の相関

母体とその卵の個々の PCDD, PCDF 及び Co-PCB の濃度の相関を求めた。その結果、PCDFs と Co-PCBs は、両者に高い相関が見られた。即ち、10個体の平均相関係数は、PCDFs が 0.93, Co-PCBs が 0.98 と高かったものの、PCDDs の相関は平均で 0.56 と低かった。Fig. 1 に示したようにオス・メスの体内濃度に有意な差が確認されたのは、PCDFs と Co-PCBs のみであり、PCDDs ではオスが低い傾向が見られたものの有意差は認められなかった。これらのことから、PCDDs の母体から卵への移動は、PCDFs や Co-PCB と若干異なる可能性が示唆された。

## 4 母体と卵の濃度及び量の比較

異性体別の体内濃度に対する卵の濃度 (脂肪換算値, 卵/体内) を Fig. 2 に示す。卵中濃度は、殆どの異性体で体内濃度より低く、また PCDDs と PCDFs では高塩素体ほど体内から卵に移行しにくいことが確認された。同様の現象は、PCDDs/DFs の消化器官からの吸収においても確認されており、分子の大きな高塩素化体ほど細胞膜を通過しにくくなることが理由と考えられている。今回の調査では、母体から卵への体内間での物質移動においても、高塩素化体の移動が低塩素化体に比べ制限されていることが確認された。一方、土壌と体内間で見られた 2,3,7,8-体の選択的な生物濃縮は、母体-卵間では確認されなかった。

次に、体内から卵へのダイオキシン類の移行量を検討した。卵の脂肪分は、前述のように体内の約5倍で

あり、また卵の重量は体内の約40%を占めるため、卵中のダイオキシン量は異性体により異なるものの体内の0.3~3倍に達した。

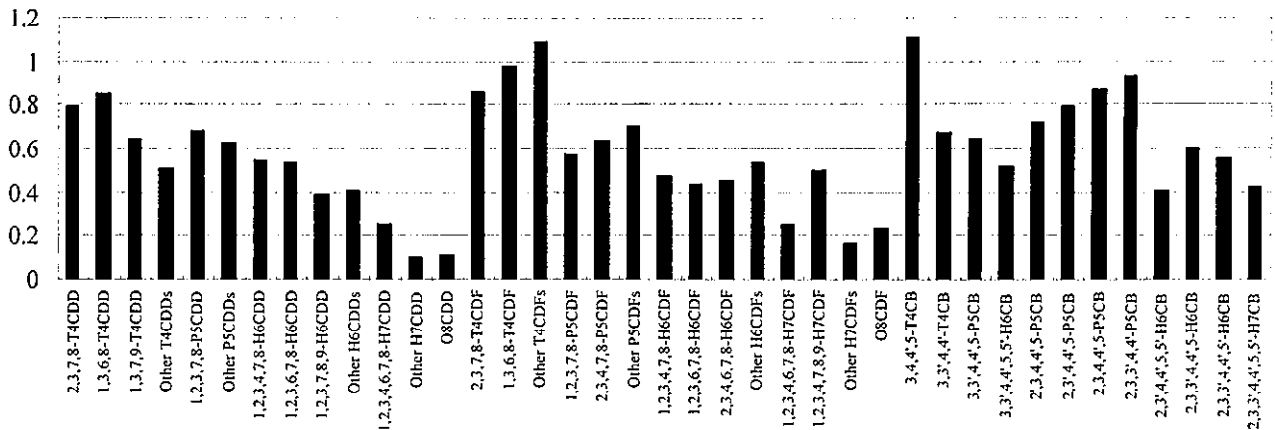


Fig. 2 Concentration (fat weight) ratios of congeners of egg to frogs

### 5 オス・メスの濃度差と卵への移行

オスと卵を除いたメスのダイオキシン類濃度（湿重量換算）を比較したところ、オスがメスの1.9倍であった。次に、母体と卵を合わせた時のダイオキシン濃度を求め、その値とオスの濃度を比較した。その結果、オスと卵を含めたメスの湿重量濃度の比は1.1（オス/メス）となり、ほぼ同一の濃度となった。調査種は、オス・メス間に食性などの差が無いと考えられ、オス・メス間に濃度差が無いのは妥当と見なされる。即ち、繁殖期以前はオス・メス間に濃度差は無く、卵が成熟する過程でダイオキシン類が脂肪と共に卵へ移行するものと考えられる。

### 6 山田緑地内でのダイオキシン類の挙動のまとめ

山田緑地の土壌濃度(pg-TEQ/g dry)を1とした時の、カエル体内及び卵のダイオキシン類濃度(pg-TEQ/g wet)を Fig. 3 に示す。土壌からカエル体内へは、主に餌を経由した経口暴露により取り込まれると考えられるが、その過程でPCDDs/DFsは濃度が減少し、一方Co-PCBsは濃度が上昇する。また、産卵期にはメスの体内から卵へダイオキシン類が移動し、その結果、産卵期のオス・メスには濃度に差が生じる。さらに、Fig. 3に示した関係から、どれか1種の試料を調査することにより、他の試料のダイオキシン類濃度を予測することが可能である。

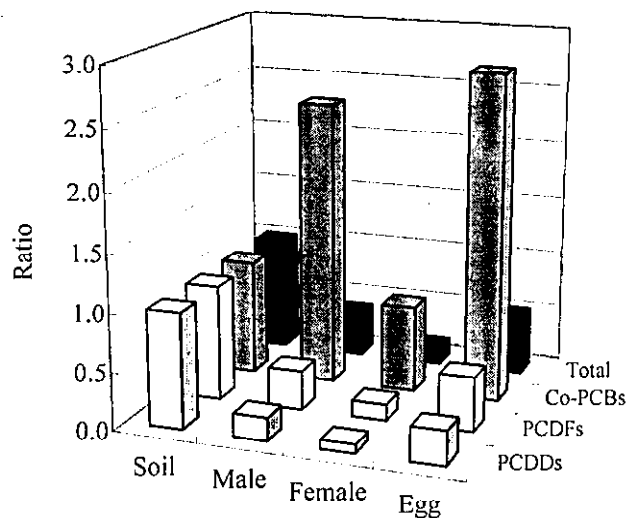


Fig. 3 Ratios of TEQ concentrations in soil to frog and egg at Yamada

### 謝辞

本研究は、環境庁の「内分泌攪乱化学物質による野生生物影響実態調査」の一環として実施したものであり、試料採取及び化学分析は、(株)九州テクニサーチ及び(財)日本食品分析センターに委託して行った。記して深謝いたします。

# 発光検出手法を用いた umu 法の検討と底質試料への適用

棚田 京子, 門上希和夫, 江口征夫, 鈴木學(北九州市環科研)

後藤純雄(国環研)

平井正名, 今枝孝夫(豊田中央研)

第10回環境化学討論会(松山市)

平成13年5月

第8回アクア研究発表会

平成13年8月

## 1 はじめに

環境中の変異原性物質を検出する方法として Ames 法とその変法がしばしば用いられている。この方法は長い間広く用いられているためにデータの蓄積があり、また用いる菌株によって変異原性物質の性質が判るなどの利点があるが、試験に3日程度要する、複数の試験菌株を用いなければならないなどの難点もある。それに対し大腸菌の SOS 反応を利用して DNA 損傷性から変異原性を推定する umu 法は、1日で試験が終了し、一種類の試験菌株で変異原性物質が検出できる可能性がある等の特徴を持ち、Ames 法に比べて簡便なモニタリング手法として環境試料への適用が期待される。本研究では、従来の umu 法よりさらに簡便で感度の向上が期待できる発光検出手法を用いた umu 法(発光 umu 試験法)の環境試料への適用性を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 菌液及び培地

使用した菌株は発光系のサルモネラ菌 TA1535/pTL210 株で、試験菌液は TGA 培地で約5時間、37℃の水浴中で振とうしながら培養させた後、7%になるように DMSO を添加し、フリージングチューブに分注して-80℃で凍結保存した。また、菌の凍結・菌の培養・試験菌液の希釈には全て TGA 培地を用いた。

### 2.2 発光 umu 試験方法

急速解凍した菌液を TGA 培地に4%となるように加え、37℃で90分振とう培養した後、OD<sub>600</sub>=0.1となるよう培地で希釈した。次に96ウェルプレートに DMSO で段階的に希釈した試料溶液を4μlずつ分注後、希釈菌液を200μlずつ加えた。プレートをボルテックスミキサーにかけ混合後、所定温度のインキュベーターに静置し反応させた。発光量の測定は ATTO 製ルミネッセンスセンサー JNR を用い経時的に測定した。代謝活性化を必要とする試験(+S9 試験)は、同試験用培地に市販の S9・コファクター (S9mix) を菌液の1/6量添加し、代謝活性化を必要としない試験(-S9 試験)は、同量の0.1Mリン酸バッファー(pH7.4)を添加して行った。

### 2.3 化学物質

試験法の検討には、4NQO, AF2, MMS, 1,6-DNP, B(a)P, 2-AA, 1-NP, Chrysene の市販最純品及び純度99%以上の TNT を使用した。TNT を除く8種類の化学物質はジクロロメタンに溶解、チューブに分注して窒素気流下で溶媒を留去し、-40℃で冷凍保存した。TNT は DMSO に溶解して冷蔵(約4℃)した。

### 2.4 環境試料の調製

洞海湾底質(5地点)及び過剰枝カエルの発生地である山田緑地の土壌(3地点)各40g以上を試験に用いた。試料はアセトンで抽出後、5%食塩水を加えて、ジクロロメタンで再抽出した。脱水濃縮後、5%含水シリカゲルを用い溶離液の極性を変えて3つに分画した後、第2・第3フラクションはそのまま、第1フラクションは還元銅で硫黄を除去した後、濃縮・溶媒留去し、試験に供するまで-40℃で冷凍保存した。また、分画しない試料は、ジクロロメタン溶液を脱硫後、溶媒留去して、-40℃で冷凍保存した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 反応温度の検討

AF-2 及び底質試料を用いて、3 段階の反応温度 (25, 30, 37°C) で検討した。底質試料の結果を図 1 に示す。従来の umu 法では、反応温度を 37°C としているが、本発光 umu 法では、AF-2 及び底質サンプルともに、37°C での発光量は 3 温度中最も低く、さらに変動は大きいという結果が得られた。25°C と 30°C では発光量に大きな差はなかったが、30°C の方が最大発光量に達する時間が短いことから、反応温度 30°C を採用することとした。

#### 3.2 化学物質の発光量における用量—反応関係

化学物質 9 種について濃度に依存して発光するかどうかを調べた。ニトロアレーン類の 1,6-DNP, 1-NP, TNT 及び 4NQO, AF2, MMS では S9 無添加系でも濃度に依存した発光量を示すことが認められ、多環芳香族炭化水素類の B(a)P, 2AA, Chrysene では S9 を添加して代謝活性化させた方が良好な用量—反応関係を与えることが判った。また、今回測定した 9 物質のうち 4 物質について溶媒対照(DMSO)の 2 倍の発光量を示す濃度を求め、従来の umu 法の文献値<sup>1)</sup>と比較したところ、従来の umu 法以上の感度が得られることが確認された。

#### 3.3 環境試料への適用

環境試料抽出物の試験結果の一例を図 2 に示す。用量の増加と共に発光量は増加した。試験濃度範囲内で、溶媒対照の 2 倍以上の発光量を示したものを陽性、1.5 倍以上 2 倍未満の発光量を示したものを擬陽性、それ以下を陰性とした場合、試験に供した試料のうち、-S9 系では全ての試料で陰性を示したが、+S9 系では幾つかの試料で陽性もしくは擬陽性となった。これらの結果より海域底質や土壌試料への適用性が示唆されたことから、今後はより多くの既知変異原性物質での確認や、環境試料への適用と含まれる化学物質との関連性等を調査していく必要がある。

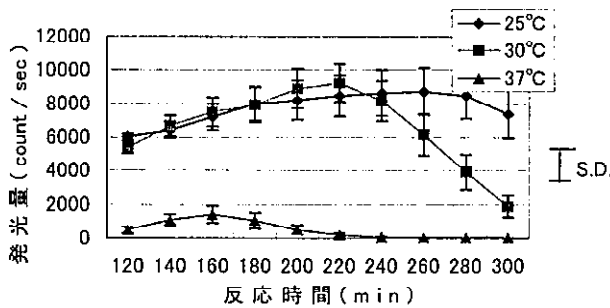


図 1 反応温度別発光量

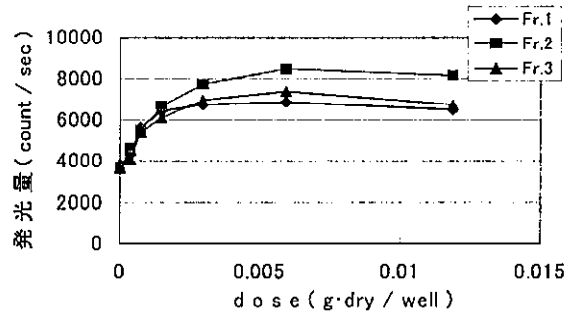


図 2 洞海湾底質試料の試験結果

#### 参考文献

- 1) Oda, Y., Nakamura, S., Oki, I., Kato, T., and Sinagawa, H.: Evaluation of the new system(umu-test) for the detection of environmental mutagens and carcinogens, Mutation Res., 147, 219-229 (1985)

# 固相マイクロ抽出 (SPME) / ガスクロマトグラフィー / 質量分析法を用いた水中の水溶性化学物質の一斉分析

宮崎照美 (新日化環境エンジニアリング)

門上希和夫

第10回環境化学討論会 (松山市)

平成13年5月

## 1. はじめに

環境庁が設定した要調査項目やPRTR対象物質の中には、現在微量分析が困難な物質も含まれている。その一つに主に溶媒等に使用されている水溶性の低沸点物質がある。それらの一部については、活性炭濃縮法やSPME法を適用できることが既に報告されている<sup>1)2)</sup>が、今回さらに測定対象物質を増やし、有機溶媒を一切使用しない簡便な分析方法である固相マイクロ抽出法 (SPME法) を採用し、環境水や工場排水中の26物質を測定するにあたって種々の検討を行ったのでこれらを報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 装置及び器具

試料水容器はセプタム付きガラス製バイアルビン (40ml)、SPME器具はSUPELCO製のSPMEホルダーにCarboxen/PDMS (75  $\mu$ m) ファイバーを装着して使用した。抽出時にはファイバーが一定の深さで試料水に浸るようにSPME専用サンプリングスタンドを用いた。GC/MS装置は、Hewlett-Packard製のGC/MS (HP6890/HP5973) を用い、定量は選択イオン検出法 (SIM) により行った。

### 2.2 分析操作および定量

水質試料36mlをセプタム付バイアルビンに取り、塩化ナトリウムを飽和後、内標準物質の混合標準液を100  $\mu$ l添加してマグネチックスターラーで軽く混合した。次に、SPMEファイバーを試料水に浸し、再びマグネチックスターラーで攪拌しながら60分間抽出した。抽出後、ファイバーをバイアルビンから引き抜き精製水で軽く洗浄し、速やかにGC注入口に挿入してGC/MS-SIM測定を行った。GC/MS測定条件をTable 1に示す。定量は塩化ナトリウムを飽和した精製水36mlに混合標準液の10~200  $\mu$ lを段階的に添加した後、内標準の混合標準液を100  $\mu$ lを添加し、以下試料水と同様に操作して得られた標準物質と内標準物質とのピーク面積比から作成した検量線を用い内標準法で行った。

Table 1 Gas chromatographic/Mass spectrometric conditions

#### Conditions for GC

Column: DB-WAX, 50m  $\times$  0.32mm i.d., 1.0  $\mu$ m d.f

Precolumn: deactivated fused silica tubing, 1m  $\times$  0.25mm i.d.

Column temperature: 35°C(5min)  $\rightarrow$  10°C/min  $\rightarrow$  160°C  $\rightarrow$  25°C/min  $\rightarrow$  240°C(6min)

Injector temperature: 240°C, Carrier gas: He, 1.2 ml/min

Injection method: Splitless (2min for purge-off time)

#### Conditions for MS

Ionization method: EI, Ion source temperature: 230°C

## 3. 結果および考察

### 3.1 目標検出下限値の設定及び各種分析条件の決定

環境水中の化学物質濃度は通常1  $\mu$ g/l以下であるため本実験の目標検出下限値を0.05  $\mu$ g/lと設定し、目標検出下限値を満たすために初めにGCカラムの検討を行ない、次にファイバーの種類、塩析、抽出時間及び試料水の体積を検討した。その結果、種々の条件を考慮して「2. 実験方法」が良いことが分かった。

### 3.2 精製水、河川水、海水及び工場排水を用いた低濃度添加回収試験

精製水、河川水、海水及び工場排水 (pH: 7.7, COD: 6.7mg/l, SS: 8mg/l) に対象物質を0.1~10  $\mu$ g/l添加して回収試験を行った。結果をTable 2に示すが、既存法のRSD, MDLと比較すると、1,4-ジオキサン, アリルアルコール, N,N-ジメチルホルムアミドを除いてほぼ同等かそれ以下の結果が得られた。また、使用したファイバーの液相容積は0.5  $\mu$ lと非常に小さいため、工場排水のような多量のマトリックスを含む試料では破過等により定量性に問題あるのではと思われたが、今回用いたレベルの工場排水 (数種が数十  $\mu$ g/l検出) では、特に問題なく定量できることがわかった。

なお、検量線作成時に非常に感度の悪かったジメチルスルホキシド, アジポニトリルは定量成分から削除した。また、アリルアルコールと2-メトキシエタノールは、ファイバー由来のブランクとして検出されており、その影響を受けた数値となっている。河川水、海水中のピリジン及び工場排水中のメチルピリジン類は、試料中濃度が添加濃度に比べはるかに高かったため、回収率を求めることができなかった。

添加回収試験に用いた河川水及び海水からは、アルコール類やピリジン類が数十 ng/l～数 μg/lのレベルで検出されており、これらの物質は水環境中に広く存在していると推定される。

本分析法の検出下限値は幾つかの物質で従来の分析法に比べて高いが、本分析法は1) 複雑な前処理操作や特別な装置等を必要としない、2) 有害な有機溶媒を使用しない、3) 外部からのコンタミネーションを受け難い、などの長所備えており水中の水溶性低沸点物質の分析法として充分適用できると考えられる。

Table 2 Overall recoveries (%) and Method Detection Limits (MDL) of the target compounds from spiked water samples

Compounds	Recovery (RSD), %				MDL
	Bottled Water (n=6)	River water (n=4)	Seawater (n=4)	Effluent (n=6)	Bottled water μg l <sup>-1</sup>
2-Propanol	101 (9.7)	90.4 (3.1)	98.3 (4.2)	84.0 (19.2)	1.7
Methyl Acrylate	87.6 (7.1)	96.2 (4.8)	92.0 (4.5)	88.2 (7.0)	0.02
Methacrylonitrile	100 (4.9)	94.8 (5.1)	81.8 (7.5)	79.1 (6.7)	0.02
Ethyl Acrylate	86.4 (12.9)	95.5 (16.0)	86.3 (5.6)	92.9 (9.9)	0.04
Acrylonitrile	119 (3.4)	95.7 (6.0)	99.8 (6.2)	106 (1.9)	0.01
Acetonitrile	87.8 (5.8)	N.M.	N.M.	N.M.	0.86
1-Propanol	101 (2.4)	102 (7.7)	104 (1.4)	97.9 (8.1)	0.08
1,4-Dioxane	106 (4.6)	99.8 (2.9)	99.3 (2.4)	97.4 (4.1)	0.82
Allyl Alcohol	207 (7.6)	150 (6.7)	105 (7.9)	114 (4.5)	0.05
1-Buthanol	90.3 (6.6)	91.0 (4.4)	96.1 (1.7)	96.8 (4.1)	0.20
Buthyl Acrylate	96.3 (14.4)	130 (22.7)	96.4 (17.0)	112 (13.4)	0.005
2-Metoxyethanol	131 (9.3)	637 (54.6)	432 (55.7)	73.6 (21.1)	2.1
Pyridine	92.2 (13.6)	N.C.	N.C.	102 (1.6)	0.04
Epichlorohydrin	85.9 (8.8)	92.9 (4.7)	90.1 (6.7)	92.2 (2.8)	0.25
2-Etoxyethanol	81.3 (6.3)	105 (6.0)	95.8 (8.4)	80.5 (2.7)	0.86
2-Methyl Pyridine	103 (6.6)	88.6 (3.4)	90.3 (10.0)	N.C.	0.02
3-Methyl Pyridine	114 (6.9)	86.7 (3.3)	78.0 (10.9)	N.C.	0.03
4-Methyl Pyridine	115 (7.2)	89.3 (3.7)	83.4 (9.4)	N.C.	0.03
2-Metoxyethyl Acetate	96.9 (6.8)	78.5 (10.2)	81.7 (5.1)	95.8 (11.4)	0.02
2-Etoxyethyl Acetate	97.2 (10.3)	71.5 (7.4)	89.8 (11.4)	126 (8.4)	0.03
Allyl Glycidyl Ether	108 (9.5)	92.1 (2.7)	93.6 (11.9)	95.2 (3.4)	0.35
N,N-Dimethylformamide	82.2 (6.6)	80.2 (3.6)	82.7 (4.5)	83.4 (5.7)	0.91
2-Butoxyethanol	92.3 (5.6)	81.1 (2.8)	86.9 (7.8)	94.7 (5.6)	0.02
Dimethylsulfoxide	————	————	————	————	————
2-Hydroxyethyl Acrylate	71.9 (6.4)	65.5 (3.5)	73.2 (6.0)	84.9 (6.5)	0.77
Adiponitrile	————	————	————	————	————

N.M. : Not measurement , N.C. : Not calculate

【参考文献】

- 1) 門上希和夫, 佐藤健司, 岩村幸美, 花田喜文: 分析化学, Vol.45, pp1013-1018 (1996)
- 2) Kiwao Kadokami, Minoru Koga and Akira Otuki: Anal. Sci. Vol.6, pp843-849 (1990)

# National and Local Surveys of Toxic Chemicals in Aquatic Environments in Japan

Kiwao Kadokami, Daisuke Jinya

Tomomi Iwamura (Construction Bureau)

Ryota Shinohara (Prefectural University of Kumamoto)

Shiga-Michigan Joint Symposium 2001 (Hikone)

2001, July

## Introduction

In response to PCB pollution issues, the Law Concerning the Examination and Regulation of Manufacture, etc. of Chemical Substances (TSCA) was enacted in 1973. In line with this law, the Ministry of Environment (ME) has been conducting successive investigations since 1974 examining the levels of chemicals in the environment. Results of these projects have facilitated to prevent the expansion of toxic chemical pollution to date. These investigations have been carried out in cooperation with local governments, who have also conducted surveys of chemical contaminants in their constituencies. In this paper we report on the surveys of chemicals in the environment conducted by ME and Kitakyushu City, on behalf of other local governments in Japan.

## National Survey by the Ministry of Environment Japan <sup>1)</sup>

### General Inspection Survey of Chemicals on Environmental Safety

ME prioritized 1145

chemicals and subsequently

surveyed levels of 20

different chemicals in the

environment each year.

Between 1974 and 1999,

levels of 782 chemicals were

examined in water, bottom

sediment, fish and air

samples. A summary of the

results is listed in Table 1.

### Wildlife Monitoring

In order to assess the

impact of pollution caused

by persistent chemicals,

such as organochlorine

pesticides and PCBs,

wildlife monitoring has

been conducted annually

since 1978. At present, 24

chemicals in 12 areas have

been targeted. Organisms

surveyed were mainly

aquatic: 8 fishes, 2

shellfishes and 2 birds. As an example of the patterns found, the concentration of PCBs in the fish

Table 1 The number and proportion of chemicals detected in environmental surveys from 1974 to 1999

	Water	Sediments	Fishes	Air	Total
Chemicals Surveyed	752	729	238	224	782
Chemicals Detected	144	229	98	140	322
Detection ratio, %	19.1	31.4	41.2	62.5	41.2

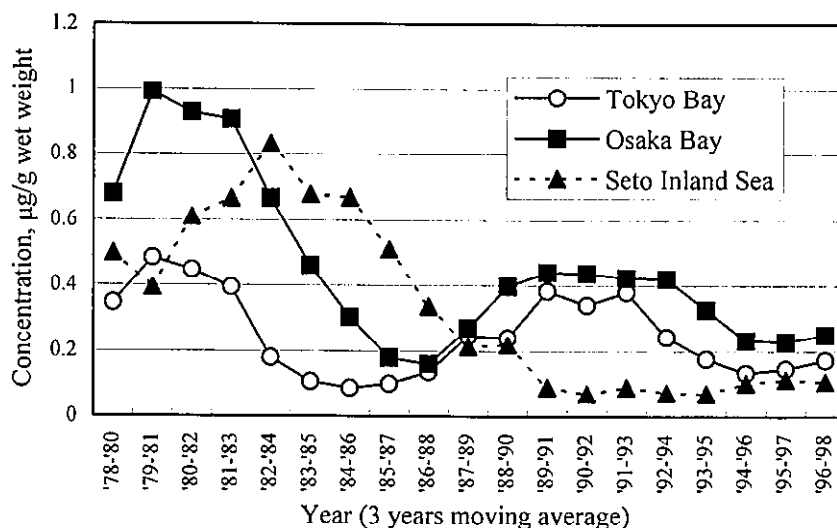


Fig. 1 Annual changes in PCB concentration in fish, *Lateolabrax japonicus* in Tokyo Bay, Osaka Bay and the Seto Inland Sea between 1978 and 1999.

*Lateolabrax japonicus*, collected from 3 areas, gradually decreased throughout the '80s, but did not change further during the '90s (Fig. 1).

#### *Monitoring of Water and Bottom Sediments*

Twenty chemicals in water and bottom sediment samples, determined by GC/MS, have been monitored annually since 1991 in order to further assess the persistence of organochlorine pesticides and PCB's in the aquatic environment. The chemicals targeted and areas monitored differed slightly from those in the wildlife monitoring. ME was able to characterize the chemical pollution in the sediments of each area, but insufficient detection limits prevented the characterization of water pollution between areas and over time. Thus, at present ME is revising the monitoring methods and list of chemicals targeted.

#### *Other Surveys*

In addition to the surveys mentioned above, 3 other surveys have been conducted: Investigation and Survey of Designated Chemicals etc., Survey for Organotin Compounds and Follow-up Survey of the Situation of Pollution by Unintentionally Formed Chemicals (FSSPUFC). In the FSSPUFC conducted in 2000 for brominated dioxins, 2,3,7,8-T4BrDF was found in sediments from 3 areas, including Kitakyushu City.

#### *Outcomes of Surveys Conducted So Far*

Based on the results of the surveys, ME has amended TSCA several times to date (Table 2). Additionally, through involvement in the surveys, local government laboratories have improved their ability to analyze and detect chemical pollutants.

Table 2 Main results of the surveys used for preventing the expansion of pollution

Name of survey	Year surveyed	Substance
General inspection survey	1974-1983	Trichloroethylene, Tetrachloroethylene Carbon tetrachloride
General inspection survey	1981 and 1982	Chlordane
Wildlife monitoring	1983 - present	
General inspection survey	1983 and 1984	Tributyltin compounds
Wildlife monitoring	1985 - present	
Investigation and survey of designated chemicals	1988 - present	
General inspection survey	1988	Triphenyltin compounds
Wildlife monitoring	1989 - present	
Follow-up survey of the pollution by unintentionally formed chemicals	1985 - 1997	Dioxins

#### **Environmental Survey in Coastal Seas around Kitakyushu City**

We have developed an analytical method <sup>2)</sup> capable of simultaneously determining 285 semi-volatile and hydrophobic chemicals that were selected from chemicals detected in Japan or those regulated by environmental protection laws. We used this method to investigate the level of chemical contamination in the coastal seas around Kitakyushu City from 1994 to 1996 <sup>3)</sup>. In addition we tried to estimate the potential risk of the detected chemicals to marine organisms.

#### *Sample Collection*

Sampling was conducted at 18 points within 4 areas: Dokai Bay, Hibiki Sea, Kanmon Strait and Suoh Sea (Fig. 2). Monthly samples were collected at D1, D3, H2 and S3, while all other points were sampled twice a year (Fig. 2).



### Outline of Chemical Pollution at Each Sampling Point

In total, 180 out of the 285 target chemicals were detected. The maximum number of chemicals detected at one point was 103 at D3 in Dokai Bay. This site was within an enclosed bay, surrounded by many iron works and chemical factories. Conversely, H2 in the Hibiki Sea had only 6 detectable chemicals. Mean of total concentrations, excluding phthalates, ranged from 0.20 to 5.3  $\mu\text{g/l}$ . In addition to the high number of chemicals detected in Dokai Bay, concentrations were also much higher than in other areas, particularly for raw materials and intermediates of chemical syntheses such as polyaromatic hydrocarbons (PAH) and aromatic amines. These high concentrations probably result from proximity to chemical factories and a sewage treatment plant, with increasing concentrations observed nearer to the factories. Pesticide concentrations in Suoh Sea were higher than in other areas, probably due to runoff from surrounding rural land with active rice

cultivation. Conversely, chemical concentrations within the Hibiki Sea, remote from industrial areas, were less than 0.50  $\mu\text{g/l}$ ; the lowest total concentration (0.24  $\mu\text{g/l}$ , including phthalates) was recorded at H5, 7 km away from the coastal line of Kitakyushu City.

### Estimating Risk of Detected Chemicals to Marine Organisms

The effects of the detected chemicals on aquatic organisms were estimated by the quotient

method, in which the environmental concentration (EC) is divided by some toxicological benchmark concentration (TBC) such as a no-observed-effect concentration. If the quotient (Q) is greater than one, a toxic effect is expected to occur. The toxicity limits used in this study were based on the Clean Water Act (CWA), the Pesticide Manual (PM), Chemicals in The Environment (CE) and Water Quality Standards for Fisheries (WQSF). However the TBC for only 109 of the 180 detected chemicals could be determined. An elaboration of the quotient method

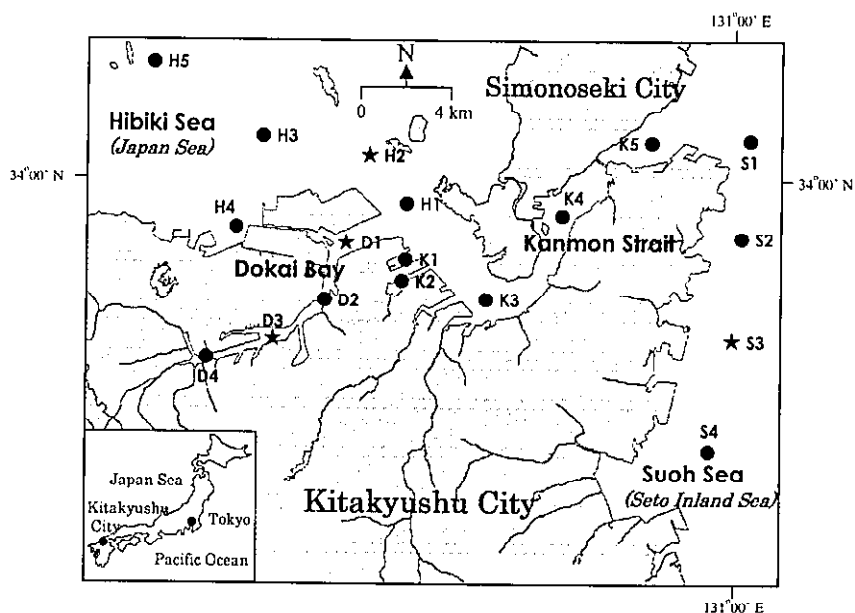


Fig. 2 Location of survey area and sampling points. Stars denote location of monthly samples, while all other points were sampled twice a year.

Table 3 Chemicals with high ecological risks (maximum and mean Q-values).

No	Compound	Maximum	Mean	TBC, $\mu\text{g/l}$
1	Benzo(a)pyrene (B(a)P)	11.57	2.71	0.010
2	Chlorpyrifos	1.82	1.82	0.002
3	Fenitrothion (MEP)	1.30	0.78	0.001
4	$\beta$ -Hexachlorocyclohexane ( $\beta$ -HCH)	0.65	0.29	0.010
5	Di(2-ethylhexyl) phthalate	2.46	0.28	0.034
6	Carbaryl (NAC)	0.23	0.23	40
7	Di-n-butyl phthalate	3.61	0.21	0.060
8	Butyl benzyl phthalate	0.18	0.11	3.0
9	$\delta$ -Hexachlorocyclohexane ( $\delta$ -HCH)	0.15	0.10	3.0
10	$\alpha$ -Hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -HCH)	0.21	0.09	0.034

involves the application of factors to TBC to account for extrapolations and uncertainties. We used a factor of 0.1 for both the variation in species sensitivity (SS) and the acute/chronic extrapolation (A/C). The acute TBC was thus calculated as follows: acute toxicity in the marine environment from CWA multiplied by the A/C factor of 0.1; acute toxicity from PM and CE multiplied by both SS and A/C factors of 0.1; and the no-observed-effect concentration for *Daphnia* multiplied by the SS factor of 0.1. We used the unmodified chronic toxicity in the marine environment from CWA and standards from WQSF as the chronic TBC. Table 3 lists 10 chemicals with high ecological risks in order of Q values, with B(a)P having the highest Q value. As there are many other PAHs, in addition to PAHs examined in this survey, in the effluents of coke oven facilities that are the main source of PAHs, the ecological risks of PAHs are likely to be higher than the estimated value.

#### *Estimating The Total Ecological Risk to Marine Organisms*

Ecological risk (ER) at a particular site is defined as the sum of Q on the supposition that there are neither antagonistic nor synergistic effects.

$$ER = \sum(EC_i/TBC_i) = \sum Q_i,$$

where  $EC_i$  is the mean concentration of a chemical (i) not including data values below detection limits;  $TBC_i$  is TBC of a chemical (i). The ER of each sampling location is listed in Table 4. Dokai Bay, in particular the inner most part of the bay, showed the highest ecological risk. This finding agrees with the results of the biological survey reported by Kajiwara *et al.*<sup>4)</sup> in which the activity of benthos living in the inner part of Dokai Bay was lower than that in other areas. It should be noted that 71 chemicals for which there were no TBC data, including halogenated compounds and PAHs, are predicted to have relatively high ERs due to their chemical structures. WQSF suggests that  $ER \leq 1$  is desirable for aquatic organisms. Thus, many coastal areas around Kitakyushu City are not suitable for aquatic organisms due to chemical pollution (Table 4). In order to improve water quality for aquatic organisms, high priority must be given to reducing emission and consumption of chemicals with high ecological risks.

Table 4 Ecological risk (ER) at each sampling location

Sampling location	D1	D2	D3	D4	
ER	1.89	0.78	8.89	6.98	
Sampling location	K1	K2	K3	K4	K5
ER	0.98	1.38	0.89	0.40	0.55
Sampling location	H1	H2	H3	H4	H5
ER	1.28	1.00	1.47	0.40	0.42
Sampling location	S1	S2	S3	S4	
ER	2.45	0.08	2.45	0.30	

#### Reference

1. EAJ (2000) *Chemicals in the Environment*, Environmental Health and Safety Division, Environment Agency Japan, Tokyo.
2. Kadokami K., Sato K., Hanada Y., Shinohara R., Koga M. and Shiraishi H. (1995) Simultaneous Determination of 266 Chemicals in Water at ppt Levels by GC-Ion Trap MS. *Anal. Sci.* **11**, 375-384.
3. Kadokami K., Jinya D., Iwamura T, and Tanizaki T. (1998) Chemical Pollution in Coastal Waters around Kitakyushu City and Their Origins. *J. Environ Chem.* **8**, 435-453 (in Japanese).
4. Kajiwara Y. and Yamada M. (1997) Study on Occurrence Characteristics of Sessile Animals and Classification of Eutrophic Level in Dokai Bay. *Nippon Suisan Gakkaishi.* **20**, 185-192 (in Japanese).