

水田土壤中のCNP残留実態と魚介類への残留汚染

A Survey on Concentration of Residual Chlornitrofen in Soil of Paddy Field ,
Corbiculae, Goby and Other Fish in Saltish Water

氏家 愛子 新目 眞弓*¹ 菊地 秀夫*²
大江 浩

Aiko UJIE, Mayumi ARATAME, Hideo KIKUCHI
Hiroshi OOE

キーワード：CNP，水田除草剤，残留農薬

Key Words : Chlornitrofen (CNP) , Herbicides for Paddy Field, Pesticide Residue

既報¹⁾で平成6年以降使用されていない水田除草剤クロルニトロフェン（以下CNP）によるシジミへの残留汚染が、除草剤使用時期に限り継続していることを報告した。これが何に起因するものかを調査したところ、現在でも水田土壤中にCNPが3ppb程度残留しており、代掻きやまとまった降水により水田土壌表面の微小粒子やフミン質に吸着して公共用水域に流出することが原因と考えられた。また、この流出は、主に、水稻の生育により水田土壌に根がはってくる梅雨ごろまでと考えられた。農業排水中CNP濃度はND~15pg/mlであったが、残留汚染はシジミだけではなく、汽水域に生息するハゼ等にも認められた。また、他県産のシジミには同様な傾向は認められず、CNP使用量が全国的にも多かった宮城県に特異的に認められる現象と考えられた。

1 はじめに

平成6年の製造・販売自粛まで、水田用初期除草剤として特に北陸、東北地方で多用されてきたクロルニトロフェン（以下CNP）は、既報¹⁾で県内産のシジミ中に残留が認められることを報告した。今年度、このCNP残留汚染が何に起因するものか、水田土壌、農業排水及び汽水域に生息する魚介類等について調査を行い、検討を加えたので報告する。

2 調査方法

2.1 調査期間

平成12年4月26日~9月28日

2.2 調査対象

汚染の実態調査として、汽水域の魚介類は県内産及び他県産シジミ、ハゼ、セツパを分析対象とした。また、汚染源調査として、農業排水及びこれが流入する運河の水質、底質（シジミ採取場所）とCNP使用歴がある水田圃場土を分析対象とした。

2.3 分析対象農薬

既報¹⁾に示したモリネート、CNP等14除草剤及びCNP-アミノ体を対象とした。チオベンカルブ及びCNPはサロゲート（チオベンカルブ-d10、CNP-d4）で補正を試みたが、CNPの定量については、CNP-d4とのリテンシ

*1 現 がんセンター

*2 現 産業技術総合センター

ンタイムが0.1分も離れていない上、CNP由来のm/z : 321, 323がCNP-d4の積分で妨害となるため、補正をしない値を採用した。

2.4 試薬

既報¹⁾のとおり。CNP-アミノ体；関東化学(株)、チオベンカルブ-d10、CNP-d4；林純薬工業(株)

2.5 分析方法

2.5.1 装置及び分析条件

既報¹⁾のとおり。

2.5.2 試料調整方法

シジミ(10g)、底質及び水田圃場土(20g)は既報¹⁾に示した方法で調整し、最終定容量を1mlとした。

ハゼは頭部と内臓を除去、セツパは頭部、内臓、皮及び骨を除去しフードカッターで細砕後、シジミと同様に調整した。

河川水は200mlをNO.5Aでろ過し、既報¹⁾と同様に処理した。ろ紙は軽く風乾してアセトニトリル10mlで超音波抽出(5分間)後、ろ過し、ろ液を河川水のSep pak plus PS-2からの溶出液と合わせて濃縮した。

CNP使用歴がある水田圃場の溶出試験については、風乾しない生土を蓋付ステンレスポット(18cm²×18cm)に深さ約10cm(約2kg)になるように入れ、精製水を土表面から4cmまで注ぎ入れ、とろとろにかき混ぜた(疑似代掻き)。これに蓋をし室温で2日間静置した後、上澄みを200ml分取し、浮遊物がある場合はNO.5Aでろ過

表1 標準添加回収率(従来法)

(n=3、河川水ろ過ありのみn=1)

	シジミ	ハゼ	河川水		底質
			ろ過なし	ろ過あり	
モリネート	91±13	86±0.3	52±11	80	92±1.8
シマジン	100±8.9	100±0.9	100±4.8	94	99±1.1
エスプロカルブ	97±6.0	99±1.3	98±4.5	100	100±1.7
チオベンカルブ	130±6.5	82±1.8	95±3.0	100	100±1.7
ジメタメトリン	99±13	100±1.7	110±2.4	100	96±1.9
ブタクロール	95±8.9	100±1.0	110±3.6	92	90±3.2
プレチラクロール	96±11	98±1.1	110±3.1	110	83±1.4
オキサジアゾン	92±4.1	100±2.5	98±3.2	100	98±1.0
CNP-アミノ体	28±18	100±58	2.9±1.4	2.8	0.87±0.2
ニトロフェン	110±30	100±1.9	96±3.6	99	120±4.8
C N P	110±16	96±1.2	88±5.0	94	110±3.9
ピリプチカルブ	94±6.8	99±0.8	110±1.5	64	79±35
クロメトキシニル	87±10	100±5.1	120±1.6	110	91±2.9
ピフェノックス	92±7.1	100±4.9	110±3.9	100	120±9.2
メフェナセット	87±11	100±3.0	120±2.8	100	98±2.2

表2 標準添加回収率(アルカリ抽出法)

(n=1)

	土壌	精製水(ろ過あり)
モリネート	68	41
シマジン	80	95
エスプロカルブ	85	87
チオベンカルブ	88	110
ジメタメトリン	81	100
ブタクロール	87	110
プレチラクロール	89	110
オキサジアゾン	88	91
CNP-アミノ体	5.8	4.8
ニトロフェン	79	100
C N P	84	100
ピリプチカルブ	83	2.1
クロメトキシニル	87	110
ピフェノックス	81	90
メフェナセット	89	110

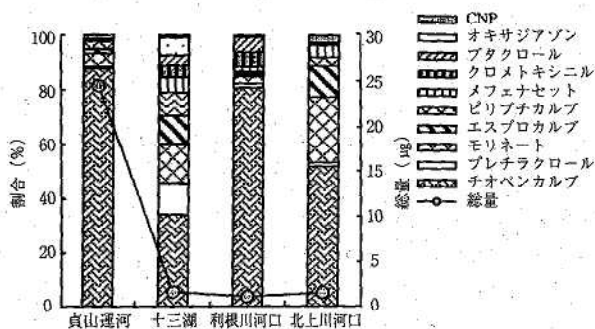


図1 産地別シジミ中残留農薬の総量と割合

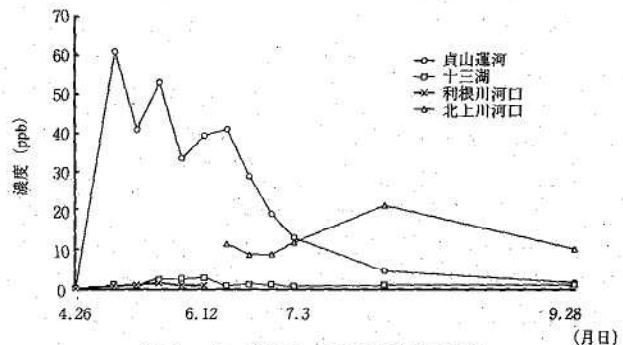


図2 シジミ中のCNP残留濃度

後、上記河川水の分析方法と同じ方法で調整を行った。この溶出試験では、ろ紙からの抽出は行わず、精製水に溶出したものだけを対象として分析を行った。

3 標準添加回収試験

試料への標準添加回収試験結果を表1に示す。回収率はCNP-アミノ体を除き概ね良好な回収率が得られた。また、CNP-アミノ体については、従来法では回収率が非常に悪かったため、アルカリ雰囲気下での抽出を検討した。pH8~9付近での抽出では表2に示すようにCNP-アミノ体の回収率は改善されなかったため、0.1M-NaOH 15mlを添加し強アルカリ雰囲気下での標準添加回収試験を行ったが、アミノ体の回収率は、土壌で44%、精製水で64%の回収率であった。CNP-アミノ体は不安定であり、土壌中や生体内では有機質と結合しアセトアミノ体やホルムアミノ体等で存在していることが報告されている²⁾が、今回の調査ではこれらの物質の分析は行わなかった。

4 結果

4.1 シジミ中の除草剤残留濃度

水田除草剤使用期間中のシジミに残留する農薬の濃度を加算し、シジミ1g当たりの残留農薬量とそれに占める各農薬の割合を図1に示す。

利根川産のシジミは、6月に起きた化学工場の事故の影響か6月5日以降は入手できなくなり、その後は北上川河口産のシジミを対象とした。貞山運河のシジミに残留する農薬量は他のものに比べ15~22倍であり、約86%はチオベンカルブであった。また、十三湖産や利根川産のシジミにはクロメトキシニル、ブタクロール等の残留も認められており、使用除草剤の種類が地域によって異なっていることがうかがえる。

4.2 シジミ中のCNP残留濃度

CNP(図2)についてみると、貞山運河のシジミに5月上旬、昨年度の約1/3である61ppbの残留が認められ、その後、徐々に減少し9月下旬には残留が消失している。利根川産はND~1.5ppb、十三湖産はND~2.8ppbと低い残留濃度であったが、十三湖産については、5月下旬から6月上旬にかけて微増ながら一山のパターンを示した。また、北上川河口産のシジミは、8.9~22ppbであり、水系が長く流域が広いいためか9月末でも10ppbの残留が認められている。定量下限値は0.5ppb。

CNP製剤については、水田初期除草剤として新潟県や東北地方で多用されてきたが、胆嚢癌との関係から平成6年以降使用が自粛されている。1974年~1996年のCNP単体の出荷総量³⁾は、宮城県で3,560トンであり、青森県の約2倍、利根川流域の千葉県、茨城県の約3倍になっており、シジミの残留濃度に対する過去のCNP使用量の

影響が示唆される。

4.3 ハゼ及びセツパ中の除草剤残留濃度

生物濃縮率の高いシジミ以外の生物影響として、シジミと同じ貞山運河に生息するハゼ、セツパ中の除草剤残留濃度の調査を行った。CNP及びチオベンカルブ等について図3に示す。

ハゼは1試料当たり全長9cm~15.5cmのもの5~12匹、セツパは全長27~30cmのもの1~2匹を供した。

シジミは生物濃縮率が非常に高く、環境中での汚染物質による生体影響を把握するには適した生物といえる。残留濃度について「シジミ/ハゼ」の平均値を計算すると、プレチラクロールが6.7, CNPが10, メフェナセットが19, エスプロカルブが35, モリネートが39, ピリプチカルブが65, チオベンカルブが240となり、メフェナセット及びモリネートを除くと、ほぼ文献値の生物濃縮率⁴⁾を反映した結果となっている。メフェナセットは文献値の生物濃縮率が非常に低いが、今回の調査でCNPより高くなっているのは、後段で述べる河川水と底質の残留濃度の関係で、底質中の濃度の方が河川水中の濃度より高いことから、生息域の違いが影響していると考えられた。

4.4 河川水中の除草剤残留濃度

水質検査は、貞山運河に流入する農業排水路の数が多いため、関上排水機場に集水する2本の排水路について調査を実施した。また、貞山運河水はシジミの採取場所でシジミ及び底質と同時に採取した。農業排水路の除草剤残留濃度について図4に示す。

除草剤として比較的多く使用されているモリネート(2農業排水路及び河川水中の最高濃度をMAXとする, MAX:10ng/ml), チオベンカルブ (MAX:15ng/ml), メフェナセット (MAX:6.5ng/ml), プレチラクロール

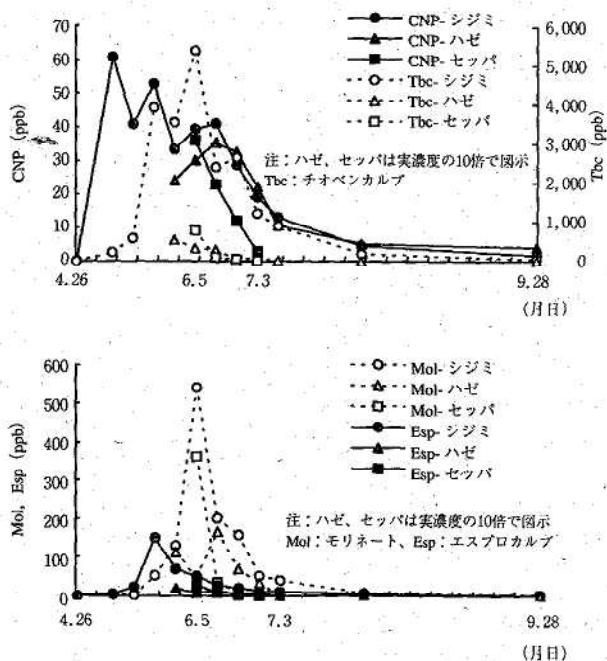


図3 魚介類中のCNP等残留濃度

(MAX:4.7ng/ml), エスプロカルブ (MAX:1.3ng/ml)等は、農業排水路の濃度が貞山運河の濃度より高く、除草剤使用時期である5月上旬から7月上旬まで除草剤が公共用水域に流出している。

また、CNPは農業排水路では、現在使用されている除草剤濃度の約1/1000の濃度レベルではあるものの、使用自爾後6年経過した現在でも5月上旬から6月中旬までND~15pg/mlの範囲で検出されており、貞山運河では5月上旬から6月上旬までND~7pg/mlの範囲で検出されている。定量下限値は5pg/ml。

4.5 貞山運河底質中の除草剤残留濃度

底質は、採取後、ろ紙上で風乾し2mmメッシュ以下を試料とした。底質及び河川水中の残留濃度をモリネート、メフェナセット及びCNPについて図5に示す。

河川水から底泥への残留除草剤の移行を見るため「底質/河川水」の値を算出すると、モリネート及びプレチラクロールは1未満、エスプロカルブ及びピリプチカルブは約15, チオベンカルブ及びメフェナセットは30~40, CNPは50以上であり、CNPは土壌への吸着・残留が非常に高い。このことが、公共用水域へのごく微量のCNP流出であっても底泥で生息するシジミへの残留汚染が継続する原因となっていると考えられた。

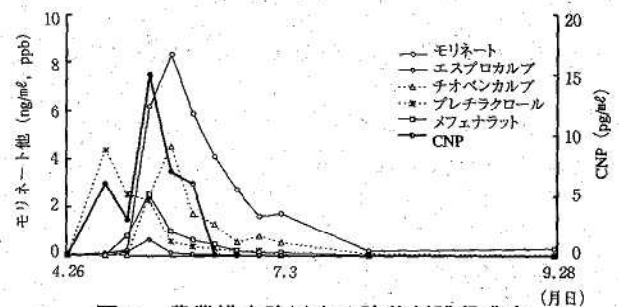


図4 農業排水路(1)水の除草剤残留濃度

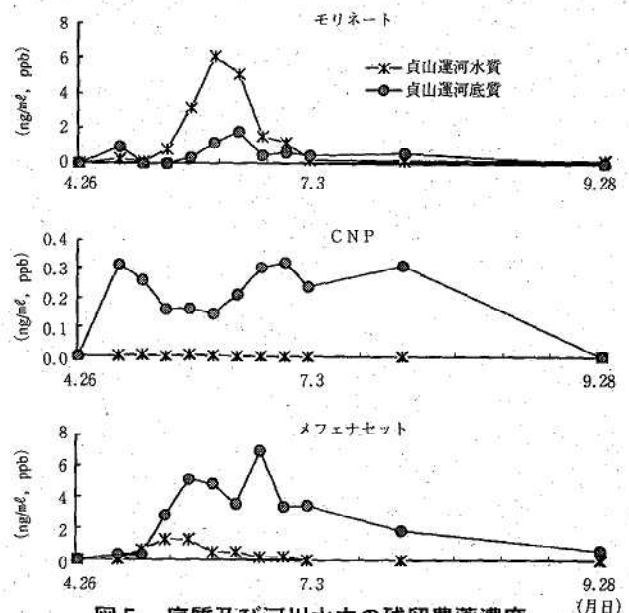


図5 底質及び河川水中の残留農薬濃度

表3 残留農薬の魚介類、河川水及び底質間の相関関係

	底質 (n=11)			シジミ (n=11)			ハゼ (n=8)					
	排水路 a	排水路 b	貞山運河	排水路 a	排水路 b	貞山運河	底質	排水路 a	排水路 b	貞山運河	底質	シジミ
モリネート			-0.80	0.61		0.90	0.64			0.70		
エスプロカルブ				0.91	0.93	0.93	0.64	0.85	0.97	0.96		0.85
チオベンカルブ	0.93			0.78	0.73	0.66	0.83	0.76	0.95	0.80		0.76
プレチラクロール				0.98	0.95	0.91		0.91	0.86	0.93	0.87	0.91
C N P						0.58		0.95				0.95
ピリプチカルブ							0.62	0.87			0.87	0.87
メフェナセット				0.93	0.95	0.87		0.86	0.91	0.90		0.86

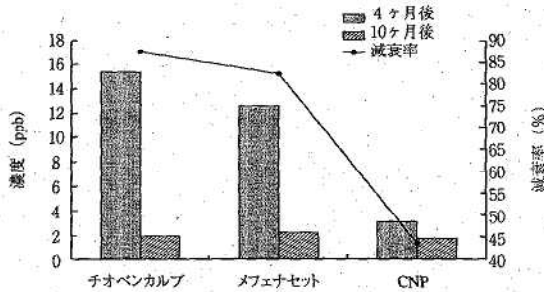


図6 水田圃場土中の残留農薬濃度

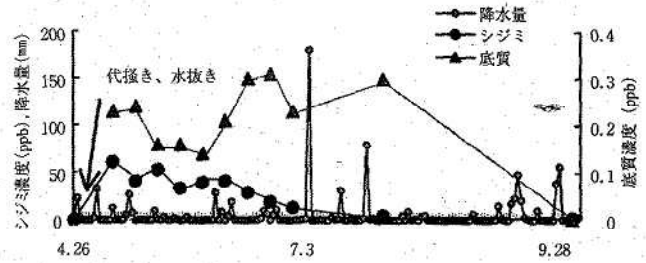


図7 降水量とCNP濃度

4.6 魚介類、河川水及び底質中残留農薬濃度の相関
 残留農薬のシジミ、ハゼ、河川水、底質間の相関係数を危険率5%で有意なものについて表3に示す。農業排水路及び貞山運河水中のエスプロカルブ、チオベンカルブ、プレチラクロール及びメフェナセットの濃度は数ng/ml~10ng/mlであり、他の除草剤に比べ残留濃度が高い農薬であるが、シジミ及びハゼは、これらの河川水中の濃度と有意な相関が認められた。しかし、蒸気圧が高いモリネートについては、水域に生息するハゼ中の残留濃度は採取場所である貞山運河の残留濃度とだけ有意な相関が認められている。

また、シジミとハゼの除草剤残留濃度については、モリネートを除く6農薬で有意な相関が認められた。

4.7 CNP製剤使用歴のある水田土壌中の残留農薬濃度

CNP製剤を使用していた水田試験圃場(無肥料)の表層から15~20cm掘り起こしたものを、4月末に数箇所から採取して除草剤残留濃度の測定を行った。採取直後に分析できなかったため、ポリ袋に密封し蓋付ケース内で保管して採取4ヶ月後の8月末、10ヶ月後の3月始めに分析を行った。結果を図6に示す。4ヶ月後の水田土壌中には、チオベンカルブ、メフェナセット及びCNPがそれぞれ、15ppb、13ppb、3.1ppb検出され、更にその6ヶ月後にもそれぞれ、1.9ppb、2.2ppb、1.7ppbの残留が認められた。6ヶ月後の減衰率は、チオベンカルブが87%、メフェナセットが82%で減衰率が高いのに対し、CNPは44%と低く翌年の田植え時期まで残留する割合が高いことがわかった。

また、CNP散布試験により、東北地方では散布10ヶ月後の水田土壌に平均約50%のCNPが残留し、その約90%がCNP-アミノ体の形で長期に残留することが報告され

ている⁵⁾。今回、土壌へのCNP-アミノ体の標準添加回収試験では強アルカリ下での抽出でも回収率が44%と低く、水田土壌試料中の分析値も240pptと低い値であった。土壌中ではCNP-NR (R=H, CH₃, C₂H₅)等の分解代謝物の形態で残留しているのではないかと考えられ、好気的条件下での酸化によるCNP供給源になっていることが考えられたが、今回の調査ではこれらの検討は行わなかった。

4.8 水田土壌からの溶出試験

水田土壌からどのようにCNPが公共用水域に流出するのか、前段の水田土壌を用い試料調整法に示した疑似代掻きによる溶出試験を実施した。CNPが水中に溶解しているのか、浮遊物質に吸着して流出するのを見るために、溶出上清をろ紙(NO.5A)でろ過し分析を行った。この結果、ろ液中にCNPは検出されず、公共用水域には水に溶解して流出するのではなく、土壌やフミン質等に吸着して流出するものと考えられた。

4.9 降水量とCNP濃度の関係

アメダスによる亘理の日降水量と貞山運河のシジミ及び底質中の残留CNP濃度の変動を図7に示す。底質中の濃度は変化を見るため、シジミの濃度の500倍の濃度軸で拡大して示している。

貞山運河周辺では田植え前の4月末頃に代掻きがされており、5月3日には33mmのまとまった日降水量があったが、シジミ及び底泥中のCNP濃度もこの時期には高い残留を示した。また、13日に27mm、6月9日に29mmのまとまった降水のあった後にはシジミ中のCNP残留濃度も微増する傾向が認められ、雨のない6月中旬頃には濃度が減少する傾向が認められている。このことから、シジミ中のCNP残留濃度の増加には、代掻きや降水により流出する

水田土壌の微小粒子やフミン質等が寄与していると考えられた。また、水稻生育の保護のため気温の下がる梅雨時期に温度管理で水田に多めに水をはることや、稲の生育に伴い水田土壌に根が張っていくことから、雨による水田土壌の流出は少なくなると考えられ、7月上旬の181mmの豪雨があった後でもシジミ中のCNP濃度に全く影響はなかった。

4.10 一夜砂出しをしたシジミ中の残留除草剤濃度

貞山運河産のシジミについて、約半量(約500g)を少量の食塩を入れた精製水で16~19時間砂出しをし、むき身をホモジナイズして試料とした。1回目は容器にそのまま入れて砂出しをしたものであり、2回目は出した砂を再度取り込まないように足付き金網を容器に入れて砂出しをした。結果を図8に示す。

直置きと足付き金網を置いたものとは特に一定の傾向は認められないが、砂出しをすることによって農薬の残留濃度に20~60%の減衰が見られた。

5 ま と め

- 1) シジミ中の除草剤残留濃度は、農業排水路からの直接的な影響を受ける貞山運河産のものが他県産のものより高く、除草剤使用期間中の残留総量は青森県十三湖産の約15倍であった。また、残留する農薬の種類も産地により異なっている。
- 2) シジミ中のCNP残留濃度の最高値は、貞山運河産で昨年度の約1/3の61ppbであり9月末には残留が消失した。十三湖産及び利根川産のシジミは2.8ppb、1.5ppbでありほとんど残留がないレベルであった。北上河口産のシジミは、他の3地点と異なり9月末まで残留が継続して認められた。また、貞山運河では、ハゼにもシジミと同様な残留傾向が認められた。
- 3) CNPは、貞山運河での河川水と底質の濃度比が他の除草剤に比較し非常に大きく、公共用水域に流出するCNPが微量であっても底質への吸着・残留により、底質に生息するシジミへの残留汚染が継続する原因となっていると考えられた。
- 4) 過去にCNP製剤を使用した水田土壌を分析した結果、3ppbのCNP残留が認められた。また、チオベンカルブやメフェナセットに比べ減衰率が低く、採取後10ヶ月でも1.7ppbの残留が認められた。また、平成6年以前の約20年間のCNP単体の宮城県での出荷数量は、青森県の約2倍、千葉、茨城県の約3倍となっており、過去の使用量が多いほど水田土壌に残留している量が多いため、現在のCNP残留汚染はこれらを反映したものと考えられた。
- 5) CNPが公共用水域に流出するのは、水田土壌から水に溶解して流出するのではなく、代掻きやまとまった降水により、水田土壌表面の微小粒子やフミン質に吸着して流出し、水稻の生育により水田土壌に根がはってくる梅雨ごろまでと考えられた。

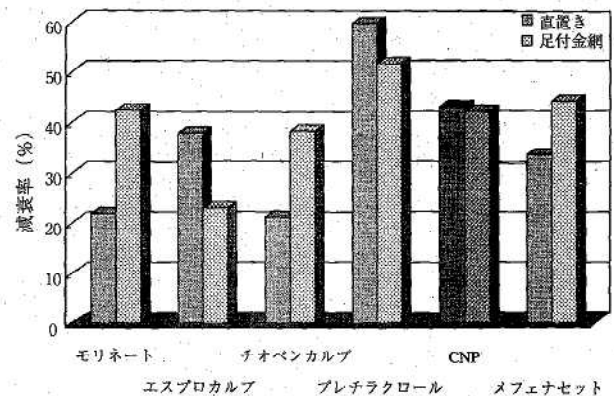


図8 一夜砂出しによる残留農薬の減衰

- 6) シジミを一夜砂出しすることによって農薬の残留濃度に20~60%の減衰が見られた。

最後に、調査にご協力を頂いた宮城県農業・園芸総合研究所、園芸環境部の龍野栄子氏に深謝いたします。

引用文献

- 1) 氏家愛子, 新目真弓, 菊地秀夫, 大江浩: 宮城県保健環境センター年報, 18, 65 (2000)
- 2) 竹松哲夫: 除草剤研究総覧, (株)博友社 (1982)
- 3) 農業要覧: 1974~1994, 日本植物防疫協会
- 4) 金澤 純 編纂: 農薬の環境特性と毒性データ集, 合同出版 (1996)
- 5) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, 富田重行, 前田静夫: 農薬毒性の事典, p148, 三省堂 (1993)

食品中のフタル酸エステル類の分析 —陰膳での一日摂取量と室内放置食用油の濃度変化—

Analysis of Phthalate Esters in Foods —Daily Dietary Intake and Change of Concentration of Phthalate Esters in Salad Oil left open in Room—

高橋 紀世子 新目 真弓*¹ 赤間 仁
石川 潔 細矢 義隆*² 大江 浩

Kiseko TAKAHASHI, Mayumi ARATAME, Hitoshi AKAMA
Kiyoshi ISHIKAWA, Yoshitaka HOSOYA, Hiroshi OOE

キーワード：フタル酸エステル類，陰膳方式，一日摂取量，ガスクロマトグラフィー／質量分析法，ゲル浸透クロマトグラフィー

Key Words : Phthalates, Duplicated Dietary, Daily Dietary Intake, GC/MS, GPC

仙台市内3家庭の主婦の食事18食（平成10, 11年の陰膳食事3日分）のフタル酸ジブチル（DBP）及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DEHP）の濃度は、各々、5~23（平均値16） $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、32~270（平均値106） $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。食事総量からDEHPの一日摂取量を計算すると54~583 $\mu\text{g}/\text{日}$ となり、我が国でのDEHPの安全評価値TDI40~140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日を体重換算（主婦50kg）した値、2,000~7,000 $\mu\text{g}/\text{日}$ と比較し問題のないレベルであった。

また、サラダ油の60日間室内放置試験では全てのフタル酸エステル類が直線的に増加しており、特にDBPでは初期値の検出下限値（16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）以下が60日後には1,600 $\mu\text{g}/\text{kg}$ まで増加していた。180 $^{\circ}\text{C}$ での加熱試験では、フタル酸ジエチル（DEP）を除き濃度減少は少なかった。

1 はじめに

フタル酸エステル（以下PAE）はプラスチック、特にポリ塩化ビニル（PVC）の可塑剤として大量に生産、消費されている。PAEはダイオキシン、PCBや水銀等の汚染物質とは異なり環境での生分解性が比較的良く、濃縮性や生物への一般毒性もそれほど高くはないとされているが、一方でその使用量が多いために常に環境から検出されており、プラスチック製品等の廃棄物によっても系統的に汚染が継続される可能性がある。

日本ではPAEが問題化した1974年頃、食用油のボトルは非PVC素材への転換がはかられた。近年、PAEが内分泌かく乱作用を持つ可能性が指摘され、食品の安全性確保の面からも、食品経由の摂取量を推定しリスク評価をすることが求められていたが、平成12年6月、我が国でのDEHPの耐容一日摂取量が40~140 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日と定められ、同時にDEHPを含有する調理用PVC製手袋の使用自粛が厚生省から通知された。

また、PAEは実験室環境にも広範に存在するため、分析でのコンタミネーション（操作ブランク）をいかに低

減するかも重要な課題でもある。

今回、保存していた県内の3家庭からの陰膳の食事を分析し、食品経由のPAE一日摂取量を求め、さらにPAEが油に溶解しやすいことから、食用油の室内放置によるPAEの挙動について検討したのでその結果を報告する。本研究は当保健環境センター平成10~12年度のプロジェクト研究「化学物質の環境汚染に関する調査研究」の一部である。

2 方 法

2.1 試料及び採取方法

2.1.1 陰膳

平成10, 11年度に仙台市内3家庭の各3日分合計18食を採取。採取方法は1家庭から3日間経口的に摂取するものすべてを試料として採取した（水道水、お茶等飲むものを含む）。朝食、昼食、夕食は、陰膳方式により採取し、間食も同様に採取し一日分の食事とした。試料はミキサーで粉碎後、一部をガラス瓶にて凍結保存した。

2.1.2 油（S社製サラダ油）

2.2 PAE標準品

フタル酸ジエチル（DEP）、フタル酸ジイソブチル

*1 現 がんセンター

*2 現 気仙沼保健福祉事務所

(DIBP), フタル酸ジ-n-ブチル (DBP), フタル酸ジヘプチル (DHP), フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) (以上ジーエルサイエンス(株))

2.3 内部標準試薬

アセナフテン-d10, クリセリン-d12, ベリレン-d12, フェナンスレン-d10の各500 µg/mlのアセトン混合液 (関東化学(株)) をアセトンにて希釈し50 µg/mlとする。

2.4 サロゲート試薬

DBP-d4, DEHP-d4 (関東化学(株))

2.5 その他の試薬・器具

アセトン, n-ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム, 水 (以上PAE試験用・関東化学(株), 和光純薬(株)) アセトニトリル (残留農薬試験用・関東化学(株), 和光純薬(株)), 塩化ナトリウム (残留農薬試験用・関東化学(株)) は700°C で3時間加熱を使用, テトラヒドロフラン (特級・関東化学(株)), ミリポアフィルター (アドバンテック東洋(株) DISMIC-25HP)

2.6 ガラス器具の前処理

ガラス器具はアセトン, n-ヘキサン洗浄後, 200°C にて3時間加熱したものを使用

2.7 装置及び条件

GC/MS: GC; Hewlett Packard社製, 6890 series 質量分析計; Hewlett Packard社製, 5973 オートインジェクター; Hewlett Packard社製, 7683 カラム; Hewlett Packard社製HP-5MS及びJ&W製DB-5MS (膜厚0.25 µm, 内径0.25mm, 長さ30m) 注入口温度; 250°C インターフェイス温度; 300°C カラム温度; 90°C (2 min) → (10°C/min) → 280°C (5 min) キャリアーガス; 高純度ヘリウム 定流量モード流速; 1 ml/min 注入方法; パルスドスプリットレス (パルス圧30psi パルス時間1 min パージ流量150ml/min パージ時間1分後から5分間) 試料注入量; 1 µl

GPC: デガッサー; Waters社製, In-line Degasser ポンプ; Waters社製, 717Plus フラクシオンコレクター; Waters社製 紫外検出器; 島津製作所製, SPD-6AV カラム; Shodex GF-310 HQ (内径8 mm 長さ300mm) 移動相; アセトニトリル 流速; 0.5ml/min 注入量500 µl 波長; 200nm

2.8 試験溶液の調整

2.8.1 陰膳のPAE分析

試料20gを遠心管に入れ, DBP-d4, DEHP-d4 混合アセトニトリル溶液 (4 µg/ml) 0.5ml, アセトニトリル30mlを加え密栓し10分間振とうする。遠心分離 (2500rpm 10min) 後, 上清を分液ロートに移し塩化ナトリウム6gを加え5分間振とうする。静置後上層のアセトニトリル層を三角フラスコに分取する。遠心分離の残渣にアセトニトリル30mlを加え同様の処理を行う。上清を上記の分液ロートに入れ同様に処理し, アセトニトリル層を合わせて硫酸ナトリウム20gを加え脱水する。ロータリーエバポレータで (40°C) 乾固直前まで濃縮し, アセトニ

リル2mlを加え超音波溶解する。0.45 µmのミリポアフィルターでろ過後, GPCにより精製 (0.5ml 1回, 20min ~25minを分取) し, 得られたアセトニトリル溶液 (5ml) を窒素パージ (40°C) で濃縮し0.5mlとする。内部標準液5 µlを加え, GC/MSで測定する。DBP-d4, DEHP-d4は, 一般的なサロゲートの使い方ではなく, それ自体の回収率も得る目的のために他のPAEと同様に検量線を作成し定量する。

2.8.2 陰膳中の油分の測定法

試料20gを遠心管に入れ, n-ヘキサン40mlで抽出し, 遠心分離後, 残渣にn-ヘキサンを加え同様に抽出する。硫酸ナトリウムで脱水後, ロータリーエバポレータ (40°C) で大部分の溶媒除去, 風袋を求めたアルミカップに移しホットプレート (80°C) で溶媒除去後油分の重量を求める。

2.8.3 油の室内放置実験によるPAE分析

サラダ油約15gを磁製皿 (57mm×92mm×15mm) に入れ, 室内に放置する。0日, 3日, 7日, 14日, 30日, 60日毎の油を各2件づつ採取し, 以下の分析を行う。

サラダ油2gをn-ヘキサン9~10mlで分液ロートに移し, DBP-d4, DEHP-d4 混合アセトニトリル溶液 (4 µg/ml) 0.5mlを加え, n-ヘキサン飽和アセトニトリル50mlにて2回抽出する。静置後, アセトニトリル層を濃縮し, 以下陰膳と同様に処理しGC/MSにて測定する。

2.8.4 サラダ油の加熱実験によるPAE分析

2.8.3で室内に60日間放置したサラダ油を, ホットプレート上で180°C に加熱し, 0分, 10分, 20分, 30分毎の油を1件 (30分は2件) 採取し, 2.8.3と同様にPAEを分析する。

3 結果と考察

3.1 GC/MS測定条件の検討

GCでは機器のパーズライン等からのPAEの汚染が高いと言われるが, 装置ブランクを低減するため, パージ開始後5分間150ml/minの高流量でラインを流し, 分析初期には溶媒を打ち込み装置の汚染が少ないことを確認して測定を開始した。

表1 GC/MSの測定イオン

	定量イオン	確認イオン
phenanthrene-d10	188	189
DEP	149	177
DIBP	149	223
DBP-d4	153	-
DBP	149	223
chrysene-d12	240	236
DHP	149	150
DEHP-d4	153	177
DEHP	149	167

また, インサート, カラムや検出器が汚染すると感度の低下があり, 特に高沸点側のDEHPの感度が低下する。そこで, DBP-d4とDEHP-d4を回収率確認のため試料に加え分析操作を行い, また, クリセリン-d12, フェナンスレン-d10を内部標準として用い, 表1にその測定イオンを示した。標準溶液の繰り返し分析でも内部標準を用いた方がより変動が少ないことがわかった。

3.2 GPC分画及び窒素パーズでの標準回収試験

図1にPAE標準溶液1 µg/ml 0.5mlのGPC溶出状況

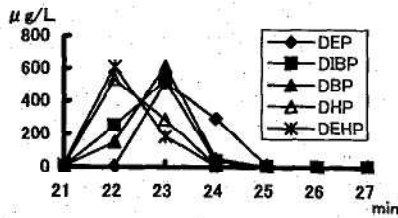


図1 フタル酸エステルのGPC溶出液分画

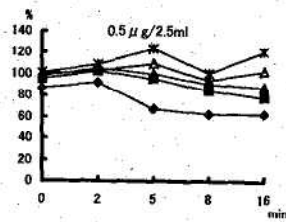


図2 窒素パージ乾固後の経時変化(40°C)

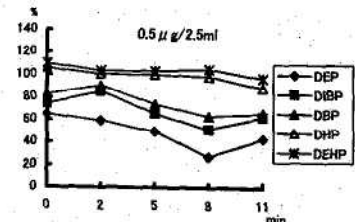


図3 窒素パージ乾固後の経時変化(60°C)

示した。流速0.5ml/minで溶出時間20分から25分(総量2.5ml)までに殆どのPAEが溶出した。

また、窒素パージ乾固後の放置時間を変えた時の回収率との関係を図2, 3に示した。40°Cでは14分, 60°Cでは9分程度で乾固し, そのまま乾固を続けるとDEHPは汚染によりやや回収率が

高くなっているが, その他のPAEは乾固後の放置時間が経過すると共に回収が悪くなっており, 60°Cではその割合が顕著である。図4

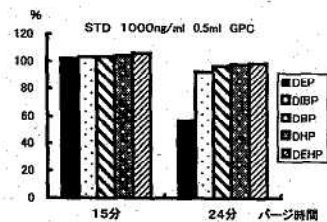


図4 GPC-窒素パージ回収率(40°Cパージ)

にGPC画分から窒素パージまでの回収試験を行った結果を示した。乾固直後では100%程度の回収率であるが, キーバーの少ない試料の場合は乾固後の放置時間を多くするとDEPやDIBP回収率が低下するので注意を要する。

3.3 陰膳のPAE分析法の検討

分析方法は第26回日本環境化学会講演会での高橋の報告¹⁾による生物試料分析法を参考にして検討した。陰膳

ず, 分析した試料中にも殆ど含有していないため, 以後の定量からDHPを除くことで, どちらのカラムでも分析できるように標準系列も作成し直した。

また, 筆者らはシジミからのアセトニトリル抽出溶液でのPAE分析をGC/MSで繰り返した後に感度が減少するを経験しており, その際オートサンプラーで試料間にn-ヘキサンを挟み込むことで感度の減少を回避することができたため, 今回も同様の方法を実施した。

3.4 陰膳のPAE濃度とd体回収率

表2, に平成10, 11年の2年間, 各3家庭3日分の陰膳中のPAE濃度とd体の回収率を示した。DBP-d4, DEHP-d4の回収率は各々, 80~112%(平均値96%), 75~112%(平均値90%)であり, 殆どの試料でDBP-d4の回収率がDEHP-d4よりやや高かった。この回収率で補正した値を陰膳のPAE濃度としたが, DBPは5~32 µg/kg(平均値16 µg/kg), DEHPは32~270 µg/kg(平均値106 µg/kg)であった。T宅平成10年No.3のDEHP濃度が270 µg/kgと高濃度であるが, 食事内容からは特に説明できなかった。

家庭毎のDBP, DEHPとの関係を図5に示す。O宅陰膳のDBP値が7~16 µg/kgで, 全体的に他の家庭より低い傾

表2 陰膳のフタル酸エステル濃度と一日摂取量

陰膳	フタル酸エステル濃度 (ng/g)					d体回収率(%)		油分含量 (%)	食事総量 (kg/日)	一日摂取量 (µg/日)	
	DEP	DIBP	DBP	DEHP	DBP-d4	DEHP-d4	DBP			DEHP	
S宅	H10 1	1.0	0.6	32	110	92	85	1.4	1.47	48	161
	2	0.6	0.4	6	180	94	87	2.2	1.82	10	328
	3	0.5	0.1	8	130	91	81	2.4	1.55	12	202
H11	1	0.0	0.2	12	89	97	92	0.7	2.23	26	198
	2	0.7	1.0	21	140	100	91	2.5	2.05	43	287
	3	0.2	0.5	28	32	93	81	2.6	2.42	67	76
O宅	H10 1	0.6	0.9	13	120	99	96	0.7	1.03	14	124
	2	0.8	1.3	12	160	86	90	2.3	2.10	25	336
	3	0.6	1.5	12	69	112	112	1.6	1.88	23	129
H11	1	0.0	1.7	9	33	91	87	0.8	1.64	14	54
	2	0.0	1.2	16	160	99	88	1.1	1.88	30	301
	3	0.6	0.9	7	44	80	75	1.5	1.59	11	69
T宅	H10 1	1.3	0.7	28	110	96	88	2.3	1.84	51	202
	2	0.9	0.4	25	78	97	91	1.4	2.53	66	198
	3	1.5	1.3	32	270	100	91	2.1	2.16	70	583
H11	1	0.7	0.7	10	41	97	92	1.8	2.56	25	105
	2	0.5	1.2	12	100	95	88	2.1	2.04	24	205
	3	0.5	4.8	5	51	112	104	1.1	2.00	9	102
平均値	0.6	1.1	16	106	96	90	1.7	1.93	32	205	

表3 陰膳分析時のフタル酸エステル操作ブランク値

	DEP	DIBP	DBP	DEHP
blank 1-1	0.3	0.1	7.9	11
blank 1-2	0.2	0.1	11	12
blank 1-3	0.2	0.1	8.1	8.8
av.	0.2	0.1	8.9	11
std.	0.071	0.015	1.598	1.746
CV%	29.2	12.1	18.0	16.5
std×3	0.2	0.0	4.8	5.2
blank 2-1	0.3	0.1	6.7	11
blank 2-2	0.3	0.1	5.1	7.0
blank 2-3	0.3	0.1	5.1	6.6
av.	0.27	0.08	5.6	8.1
std.	0.021	0.015	0.928	2.242
CV%	7.6	18.3	16.5	27.6
std×3	0.06	0.05	2.8	6.7

試料: 水20g 抽出: 遠心管振とう

試料の抽出方法として開放系のバイオトロンを使用した場合, 操作ブランクのDBP値が高いために陰膳のDBP値との差が少なく定量性が乏しいと結果となった。

陰膳試料は水分が多いことから, 密栓遠心管での振とう抽出に変えることでDBP, DEHPの操作ブランク値は開放系の1/6~1/4に減少した。

使用したGC/MS機器は農薬等の分析も多く, 2種類(HP-5MSまたはDB-5MS)のカラムを交換する場合は頻繁であった。DB-5MSはDHPとDEHPとの分離が出来

向にある。

なお, 平成10年度厚生科学研究²⁾の報告では, 陰膳試料23件中DBP値が7件(11未満~120 µg/kg), DEHP値が6件(12~27 µg/kg, 40 µg/kg未満2件)検出されているが, d体の回収率が十分に得られないために値が求められなかった試料が多い。

3.5 陰膳のPAEの検出下限値

陰膳分析時の操作ブランク(1操作3件ずつ2操作分)を表3に示した。ブランク測定の標準偏差の3倍値を検

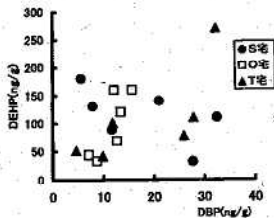


図5 陰膳のDBPとDEHPとの関係

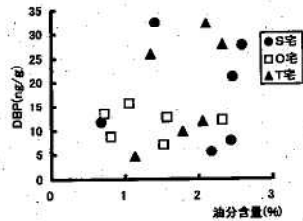


図6 陰膳のDBPと油分との関係

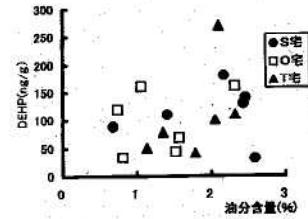


図7 陰膳のDEHPと油分との関係

出下限値とし、DEPは0.2 μg/kg、DIBPは0.1 μg/kg、DBPは5 μg/kg、DEPHPは7 μg/kgとした。

3.6 PAEの一日摂取量

各家庭の陰膳での食事総量から、DBP、DEHPの一日摂取量を求め、表2に示したが、DBPが9~70 μg/日(平均値32 μg/日)、DEHPが54~583 μg/日(平均値205 μg/日)であった。食事総量は1.03~2.56kg/日(平均値1.93kg/日)であり、平成10年度の国民栄養調査での東北地区の平均値2.03kg/日と近似していた。

平成11年度厚生科学研究³⁾によると、市販弁当1食からのDEHP検出量は322~4,306 μg(平均1,768 μg)、定食1食から6.9~177.1 μg(平均40.0 μg)、病院給食1日分からは、27~2,549 μg(平均519 μg)であり、特に、市販弁当の調理過程でのPVC製手袋による汚染が指摘されている。今回の陰膳のDEHP平均値205 μg/日は病院食1日分の平均値の約40%であるが、その原因として、家庭で調理する時はPVC製手袋を使用することは少なく、今回の陰膳では既製調理食品の利用も少なかったためと考えられる。

また、同厚生科学研究でのDEHPの安全評価では、耐容一日摂取量(TDI)は、当面40~140 μg/kg体重/dayとすることが適当であるとされている。

今回の陰膳での食事は主婦1日分の食事であることから、体重を50kgと仮定して換算すると、TDIはDEHP 2,000~7,000 μg/日となり、今回のDEHP検出値54~583 μg/日(平均値205 μg/日)は、TDIと比較すると問題のないレベルである。

また、デンマークにおける29検体の陰膳試料を用いた一日摂取量調査の結果によると、摂取カロリー10MJ(2,388kcal)の食事への換算値としてDEHP含有量は平均0.19~0.30mgであったとの報告があり⁴⁾、今回の陰膳試料のDEHP平均値0.20mgと殆ど一致している。

3.7 陰膳中の油分含量とPAEとの関係

PAEは水溶解度が低いことから、陰膳中の油含有量を求め、PAE量との関係を検討することとし、表2に陰膳中の油含有量を示した。また、油含有量とDBP、DEHPとの関係を図6、7に示したが、特に相関は見られなかった。1975年に当部で分析した食品中のPAE濃度⁵⁾は、バターでDBPが50~1200 μg/kg、DEHPがnd~2400 μg/kg、食用油でDBPが450~1100 μg/kg、DEHPがnd~290 μg/kgと油脂性食品で高い値が検出されており、包装資材からの移行と推定されていたが、現在では食品用の容器、包

装資材にはPAEを含む可塑剤は使用されなくなっている。

3.8 食用油の室内放置および加熱実験

3.8.1 食用油のPAE分析法の検討

陰膳中のPAE分析法と、齊藤等⁶⁾の油脂試料のPAE分析法を参考にサラダ油のPAE分析方法を検討した。

油脂成分はPAEと性質が似ており、しかもカラムや検出器を汚染し定量を妨害することから出来るだけ除去する必要がある。齊藤らはアセトニトリル抽出液に水を滴下することによって、遊離するn-ヘキサンと一緒に油も除去する方法を報告しているが、GPCによる精製工程でも油が除去されるため、水滴下の操作が省略可能かd体の回収率も含め検討した。

水滴下無しの方法は油試料でやばらつきはあるもののブランク値は低く、d体の回収率も水滴下でDBP-d4が90~92%、DEHP-d4が73~78%、水滴下無しで各々、99~107%と83~95%と、水滴下無しでの回収率が良いため、以降水滴下なしで油の分析を行うことにした。

3.8.2 油分析での操作ブランク値と検出下限値

3.8.3の油分析の操作ブランク値と平均値および標準偏差を表4に示した。標準偏差の3倍値を検出下限値とした。また、その際のd体回収率は、平均値でDBP-d4

表4 油分析における操作ブランクの日間変動と検出下限 (ng/g)

	bl 1-1	bl 1-2	bl 2-1	bl 2-2	av	std	cv%	DL
DEP	1.2	0.9	0.9	0.7	0.9	0.17	18	0.5
DIBP	0.4	0.3	0.4	0.2	0.4	0.08	22	0.2
DBP-d4	929	861	970	977	934	45.75	4.9	
DBP	31	30	34	20	29	5.24	18	16
DEHP-d4	883	814	995	976	917	73.03	8.0	
DEHP	50	47	50	50	49	1.28	2.6	3.8

d体は1,000mg/g添加

が93.4%DEHP-d4が91.7%であった。

3.8.3 サラダ油の室内放置経時変化と加熱時の経時変化

サラダ油を実験室内に放置した時の経時変化を図8に示した。操作時のd体の回収率はDBP-d4が86~104%(平均値98%)、DEHP-d4が77~100%(平均値84%)であった。サラダ油のPAE初期濃度はDEP、DIBP、DBPは検出下限値以下、DEHPは55 μg/kgであったが、すべてのPAEが日を経過するにつれて直線的増加しており相関係数も高く(R²=0.979~0.999)、60日後には各々、48, 29, 1600, 200 μg/kgであった。特にDBPの増加が著しく実験室内空気のDBP汚染が大きいことを示している。従って、家庭等でも開封で保存している間にPAEが汚染

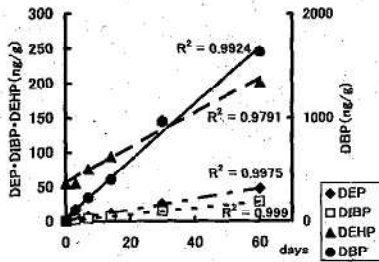


図8 サラダ油室内放置経時変化

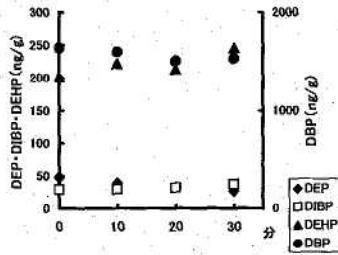


図9 180°C加熱経時変化

することが考えられる。

平成11年度に環境庁が実施した大気環境中のPAE濃度濃度⁷⁾はDBP6.0~63ng/m³(平均値22ng/m³), DEHP<4.2~34ng/m³(平均値16ng/m³)と、DBPがやや高いが、今回の油放置実験後のDBPとDEHPの濃度差ほどではない。実験室内は溶媒除去のための塩ビ製強制換気装置等プラスチック製品が多くDBPが蒸発し易い条件となっているためと考えられた。

可塑剤工業界の報告⁸⁾によると、可塑剤を含む軟質塩ビフィルム(0.1mm厚)を25°Cの大気中に保存したときのフィルム寿命(フィルム重量の10%減に達するまでの時間)は、DBPが0.3年、DEHPが27年でありDBPはかなり蒸発し易く、今回の室内放置実験でのサラダ油のDBP値が極端に高かったことと照合している。

次に、室内放置で60日経過したサラダ油を180°Cで加熱した時のPAE濃度経時変化を図9に示した。その結果、DEPは30分で始めの6割に減少したが、他のPAEはばらつきがありはっきりした増減傾向はなかった。空気中から吸収したPAEを含んだ油をてんぷら等の料理で再加熱しても、含有しているPAE濃度の減少はあまり期待出来ないと思われた。

PAEの生産量⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾を表5に示す。1973年はDBP4.5万トン、DEHPは20万トンであったが、1995年はDBPが1973年の5分の2の1.8万トンに減少し、DEHPは1.5倍

表5 フタル酸エステル生産量の推移 (万トン)

	1973年	1985年	1995年	1998年
DBP	4.5	1.7	1.8	1.2
DEHP	20	25	30	27

の30万トンに増加、1998年はDBPが1.2万トン、DEHPは27万トンに減少しているが、DBPの生産量の減少率に比較し、DEHPの生産量は依然多い現状である。

食品中のPAE濃度は1970年代と比較し全体的に低下してきているが、まだまだ、様々な分野で使用され環境中に排出されており、食品中への移行が懸念され、引き続いてのモニタリングが必要であると思われる。

4 ま と め

1) GC機器からの装置ブランクを低減するため、分析初期には溶媒のから打ちを繰り返す。また、ページ流量

を多くし、ページラインからの汚染の低減をはかる。

2) GPC精製は汚染のばらつきも少なく、陰膳、食用油のPAE分析に有効であった。また、陰膳でのDBP-d4、DEHP-d4の回収率は各々80~112%(平均値96%)、75~112%(平均値90%)、サラダ油では各々86~104%(平均値98%)、77~100%(平均値84%)と

良好であった。

3) 陰膳での食事総量からDEHPの一日摂取量を計算すると、54~583µg/日(平均値205µg/日)となる。厚生科学研究での安全評価でのTDI値40~140µg/kg体重/日を体重換算(主婦50kg)すると2,000~7,000µg/日となり、今回の分析値はTDIに比較し問題のないレベルである。

4) サラダ油の室内放置試験では全てのPAEが経過日数と共に直線的に増加していた。また、180°Cの加熱試験では、DEPは減少するが他のPAEは増減が少なく、空気中から吸収したPAEを含んだ油をてんぷら等の料理で再加熱しても、含有しているPAE濃度の減少はあまり期待出来ないと思われた。

参 考 文 献

- 1) 高橋保雄：第26回日本環境化学会講演会予稿集, p31
- 2) 平成10年度厚生科学研究「内分泌かく乱物質の食品、食器等からの暴露に関する研究」
- 3) 厚生省衛生局食品化学課長通知「塩化ビニル製手袋の食品への使用について」平成12年6月14日、衛化第31号
- 4) 津村ゆかり等：食衛誌, Vol.42, No.2 p128 (2001)
- 5) 石川潔等：宮城県衛生研究所年報, 昭和50年度p105
- 6) 齊藤行生等：食衛誌, Vol.17, No.2 p170 (1976)
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課 平成11年度外因性内分泌攪乱化学物質大気環境調査結果について
- 8) 可塑剤工業会：PAEの安全性に関する質問回答集(昭和49年4月)
- 9) 昭和47年度厚生科学研究「合成樹脂容器包装から食品への可塑剤(PAE)の溶出に関する研究」
- 10) 衛生試験法・注解1990日本薬学会編 p105
- 11) 東京都立衛生研究所ホームページ「内分泌かく乱作用が疑われる化学物質の生体影響データ集」

室内環境中における揮発性化学物質に関する研究 (第3報)

A Study of Volatile Organic Compounds in Dwelling Environment III

佐々木 ひとえ 泉澤 啓 佐藤 真貴子
佐藤 好克 葛岡 勝悦*1 嵯峨 京時*2

Hitoe SASAKI, Kei IZUMISAWA, Makiko SATO
Yoshikatsu SATO, Shoetsu KUZUOKA, Kyoji SAGA

キーワード：揮発性有機化合物, 室内環境

Key Words : Volatile Organic Compounds, Dwelling Environment

平成10年, 11年度は一般住宅における室内空気中の揮発性有機化合物 (以下VOCとする) 濃度および個人暴露濃度の実態調査を実施した。この結果を踏まえ, 平成12年度は多くの人が立ち入る施設の室内濃度を測定し, 一般住宅以外の建物による個人暴露への影響を調査した。この結果, 1施設でトルエンが指針値を上回るなど, 個人暴露量は外出した際に立ち寄る施設で大きく影響を受ける場合があることが分かった。

1 はじめに

新築・改築住宅において, シックハウス症候群といわれる化学物質による健康被害が社会問題となっている。このため厚生省を中心に全国実態調査が行われ, この結果を踏まえて個々のVOCの室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物 (TVOC) の暫定目標値を設定するなど, 対策が進められている。

本県においても, 平成10, 11年度に一般住宅を対象としてVOCの室内濃度及び個人暴露濃度について実態調査を実施し, 県内の現状を把握した。

そのなかで, 個人暴露濃度は室内濃度に大きく影響を受ける事が分かったが, 例外的に個人暴露濃度が室内濃度を大きく上回って検出された例がみられた (平成10年度調査)。これは個人が外出した際に立ち寄った施設 (ポウリング場) で暴露したことが考えられた。そこで, 今年度は多くの人が立ち入る公共的施設の室内濃度の実態調査及びポウリング場における個人暴露濃度の捕捉調査を実施し, 一般住宅以外の建物からの個人曝露への影響を調査したので報告する。

2 方法及び対象

2.1. 調査方法

2.1.1 施設の実態調査

対象施設の室内濃度及び屋外濃度 (ポンプ設置可能な場合のみ) について調査した。

測定方法は, 室内空気を24時間連続ポンプ吸引してVOCを活性炭に捕集し, その溶媒抽出液をGC/MSで定性,

*1 現 瀬峰病院 *2 現 原子力センター

定量を行った。なお, 測定方法の詳細については, 平成10年度保健環境センター年報「室内環境の揮発性有機化合物の調査手法の検討 (第1報)」で報告したとおりである。

2.1.2 ポウリング場における個人暴露調査

場内の空気を4時間吸引して調査した。測定方法は空気吸引時間を除き2.1.1施設の実態調査と同様である。

2.2 測定対象化合物

表-1に示した41物質を測定した。

表-1 測定対象化合物

脂肪族炭化水素	ヘキサン, ヘプタン, オクタン, ノナン, デカン, ウンデカン, ドデカン, トリデカン, テトラデカン, ペンタデカン, ヘキサデカン, 2,4-ジメチルペンタン, 2,2,4-トリメチルペンタン
芳香族炭化水素	ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, MP-キシレン, O-キシレン, スチレン, 1,3,5-トリメチルベンゼン, 1,2,4-トリメチルベンゼン, 1,2,3-トリメチルベンゼン, 1,2,4,5-テトラメチルベンゼン
テルペン類	α -ピネン, リモネン
ハロゲン類	トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン, クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 1,2-ジクロロエタン, 1,2-ジクロロプロパン, p-ジクロロベンゼン, 四塩化炭素, クロロジプロモメタン
エステル類	酢酸エチル, 酢酸ブチル
アルコール類	ブタノール
アルデヒドケトン類	メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン, ノナナール, デカナール

2.3 調査対象施設及び調査時期

体育館, 病院待合室, 大型小売店舗 (食料品売場及び衣料品売場), 教室, 博物館展示室, 美容院, 宿泊施設 (客室), 飲食店A, 飲食店B (①ガスコンロ付近及び②客室), 新車内 (ショールーム内の展示車) の12ヶ所とポウリング場について調査した。

調査は平成12年10月~平成13年1月に実施した。

3 結 果

3.1 施設の結果

結果の評価については、揮発性有機化合物の全国実態調査報告¹⁾に準じ、平均的レベルを表す中央値及び平均値で行った。図-1に中央値の検出順を、図-2に平均値の検出順を示した。

また、各調査施設のVOC検出状況を図-3に示した。

- ① 中央値が高めの値を示した物質はトルエン (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) とM/P-キシレン (6.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。
- ② 平均値が高めの値を示した物質はトルエン (54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) とメチルエチルケトン (12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。
- ③ 中央値、平均値ともトルエンが他の化合物に比べ高めに検出されたのは、一般住宅と同じ傾向であったが、一般住宅で高めに検出されたP-ジクロロベンゼンは低い傾向であった。
- ④ 本調査で同定・定量した41物質の合計濃度 (以下総

量とする) として最高値を示したのは、大型小売店衣料品売場 (520 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で、最低値を示したのは学校の教室 (60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。

- ⑤ 多くの施設でトルエンを含む芳香族炭化水素の検出割合が高かった。ただし、病院待合室ではハロゲン類、新車内では脂肪族炭化水素が高く、施設により特徴的な例もみられた。

⑥ 厚生省の指針値との比較

本調査の測定化合物のうち、現在、5物質 (トルエン、キシレン、P-ジクロロベンゼン、エチルベンゼン、スチレン) が、室内空気汚染に係わるガイドラインとして指針値が設けられている。これらについて本調査の結果を比較すると、1施設 (大型小売店衣料品売場) でトルエンが指針値をやや上回った。(指針値260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し270 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 他の4物質については指針値を超える施設はなかった。

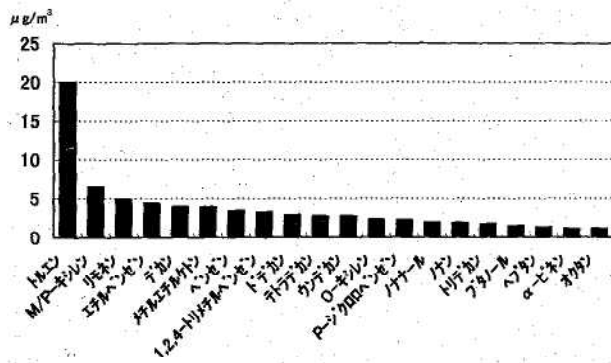


図-1 検出順 (中央値)

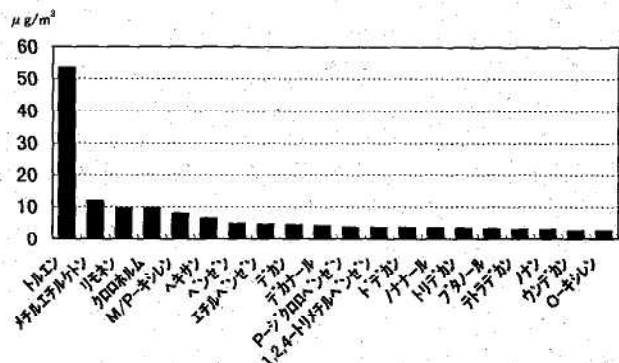


図-2 検出順 (平均値)

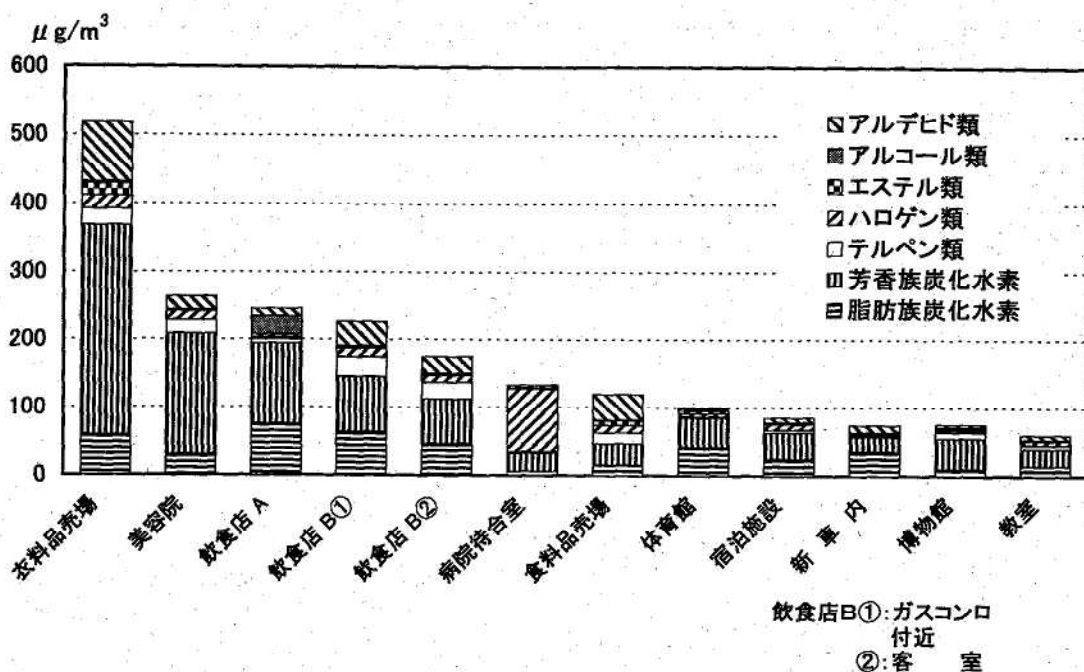


図-3 VOC検出状況

飲食店B①: ガスコンロ
付近
②: 客 室

3.2 ボウリング場での個人暴露調査結果

ボウリング場個人暴露調査結果を平成10年度の検出順と比較した結果を図-4に示した。

- ① 平成10年度の個人暴露調査では、トルエンが450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高い値で検出されたが、今回の調査では27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (空気採取4時間での値)と1/10以下であった。
- ② 今回の調査で比較的高めに検出されたのは1,2,4-トリメチルベンゼン(110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1,3,5-トリメチルベンゼン(38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。
- ③ 4時間の個人暴露の総量は、330 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- ④ 平成10年度の調査において比較的高めに検出された化合物と今回の結果を比較すると上位に検出されている化合物は同じ傾向であった。(検出された上位20化合物で比較すると16化合物が同じであった。)

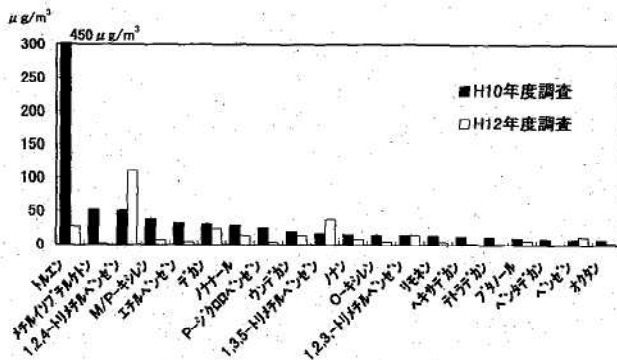


図-4 ボウリング場暴露調査結果

4 考 察

今回、41物質の総量として最高濃度を検出した大型小売店衣料品売場(2F)は、周囲に様々な生活用品売場があり、1Fは食料品及び日用品売場になっている。さらに、同じ店舗内に美容院、歯科医院、写真店もあるために多くのVOCの発生が考えられ、それらの影響で高めの値になったと思われる。反対に学校の教室は生徒の机・イスが主な家具であり、スプレーの使用等生徒の活動に伴うVOCの発生がどの程度なのか今回は調査していないが、VOCの発生があっても休憩時間等のドアの解放等で換気もある程度行われているため低かったと思われる。

また、病院待合室は総量としては、本調査対象施設の中央付近であったが、クロロホルムが全体の約70%近くを占めたのが特徴的であった。文献によるとクロロホルムは全身麻酔剤、鎮静剤、鎮痛剤としての用途があり、病院という施設の性質上、薬剤に由来すると思われる。

本調査では建物の築年数が様々であり、比較的新しいのは博物館(1年)と新車内のみで他は全て築5年以上であった。厚生省で実施した一般住宅を対象としたVOC全国調査の結果¹⁾では、新築と中古を比較した場合、一部の物質で新築が高い傾向にあり、特にトルエンが顕著であった。しかし今回のVOCの総量及びトルエンの結果からみるとそのような傾向はみられず、VOCの発生量は、

建物内部にある物及び人の活動に伴うことに由来し影響を受けると推測される。

以上のようにVOCの暴露量は個人が外出先で立ち寄る施設で大きく影響を受ける場合があることが分かった。

ボウリング場の暴露調査は、平成10年度の事例では、トルエンが室内濃度36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、個人暴露濃度450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で個人暴露濃度が室内濃度を大きく上回った。行動記録から体育館に2時間、ボウリング場に3時間滞在したことが分かっている。しかし今回の調査結果では、トルエンは前回ほど高い値は検出されず、また、体育館の調査ではヘキサンとトルエンが高めに検出されたが、両者の合計濃度は53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (24時間調査)であった。これは、前回の調査は24時間の個人暴露調査であり、他の時間の行動が不明であることや、主なVOCの発生源と推測されるボウリング場や体育館のワックス等の使用状況が異なることが考えられる。しかし、前回及び今回のボウリング場暴露調査結果で上位に検出された化合物が同じ傾向にあることや、4時間での総暴露量から判断して、ボウリング場は個人暴露への影響が大きいことが分かった。

参 考 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局生活化学安全対策室：居住環境中の揮発性有機化合物の全国実態調査について(1999)

古紙再生素材における環境（生態系）への影響総合評価手法の検討

Verification of Used Paper's Consideration of Method for Comprehensive Evaluation of Environmental (Ecological) Impact

葛岡 勝悦*1 佐々木 ひとえ 泉澤 啓
佐藤 真貴子 佐藤 好克 嵯峨 京時*2

Shoetsu KUZUOKA, Hitoe SASAKI, Kei IZUMISAWA
Makiko SATO, Yoshikatsu SATO, Kyoji SAGA

キーワード：変異原性試験，古紙

Key Words: Mutagenic Test, Used Paper

緩衝材に広く利用されている発泡スチロールの代用品として開発研究しているパルフォーム（古紙のリサイクル再生品）について、変異原性試験を導入して、環境に対する影響の総合的評価を行った。

1 はじめに

梱包用緩衝材に広く利用されている発泡スチロール等の代用品として開発研究しているパルフォームは古紙のリサイクル促進素材として注目される。当センターでは昨年パルフォームの焼却に伴う有害ガス，埋め立てに伴う有害物の溶出液，焼却灰中の重金属等の分析を行った。一方，排水，環境水，水道水等についての検査報告によると，金属や揮発性物質の項目毎の濃度や毒性についてはよく知られているが，その物質間の相互作用によって毒性が増す物質や，逆に抑制作用が働く物質もあり，これらの現象を一つ一つ検査することは不可能とも言える。そこで，環境影響評価の手法として，変異原性試験の導入による総合評価が試みられており，この手法をパルフォームの評価に適用し，実施した。

2 バイオアッセイの種類

代表的な変異原性試験法として，

- 微生物を用いるDNA修復試験（Rec assay法）
- 微生物を用いる突然変異試験（Ames法）
- コメットアッセイ法
- 培養細胞を用いる染色体異常試験
- マウスを用いる小核試験
- マウスあるいはラットを用いる優先致死試験
- 昆虫を用いる試験（蚕等）・小動物を使用する試験（メダカやオオミジンコ）

等の試験法があるが，今回は主に発ガン性のテストとして用いられ，微生物を用いる突然変異試験（Ames法）で行った。変異原物質の捕集方法を揮発性化学物質に対してはCSP-800カラム，芳香性化学物質に対してはブルーキッチンカラムの2方法で調査することにした。

3 試験方法

3.1 試料

古紙の種類毎にダンボール・中質紙・ゲボールから出来た4試料と，対照として中質紙の再生紙1試料，ウレタン1試料，発泡スチロール1試料とした。

3.1.1 試料の溶出

パルフォームを3mmから5mm角に細かく裁断し，イオン交換水（DW）を硫酸でpH6.8に調整し，各検体20グラムを分液ロート取り2ℓのDWでそれぞれ6時間浸透した後に減圧ろ過したろ液を試料とした。

3.2 カラムの前処理及び濃縮

3.2.1 CSP-800の活性化

CSP-800（Waters社製Sep-Pak Plus）の活性化は，5個

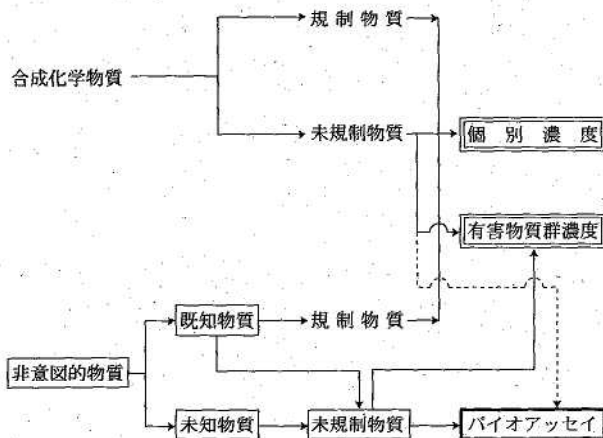


図1 環境中有機化学物質の分類とバイオアッセイの役割

*1 現 瀬峰病院 *2 現 原子力センター

を直列につなぎウォーターズのコンセントレーターを使用し、400mlの酢酸エチルを上向流10ml/minで流し、次に200mlのエタノールを10ml/min下向流で、更に100mlの蒸留水を10ml/min上向流の順序で行った。

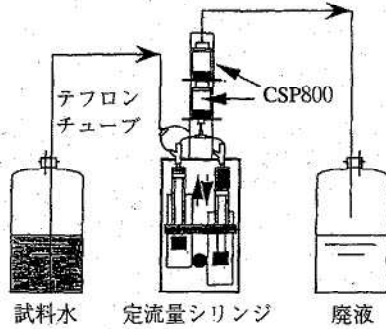


図2 吸着システムの例

3.2.2 濃縮

試料を硫酸でpH2.0に調整して、コンセントレーターに活性化したCSP-800を2個直列につなぎ50ml/minの流速で未知の物質を濃縮する。

3.2.3 溶出

溶出にはマイクロフィダー（古江サイエンス社製）を使用し、CSP-8001個に対してジメチルスルホキシド（DMSO）2mlを0.15ml/minの流速で溶出した。

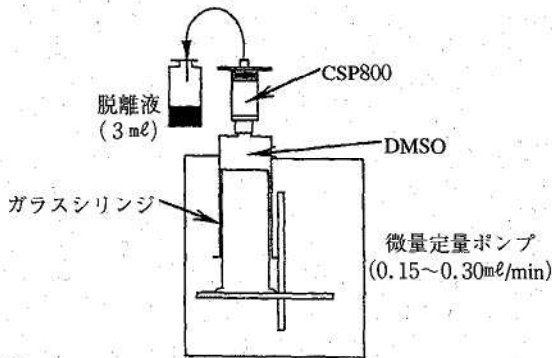


図3 脱離システムの例

3.3 ブルーキッチンカラムの前処理及び濃縮

3.3.1 ブルーキッチンカラムの活性化

CSP-800と同様にコンセントレーターにブルーキッチンカラムをつなぎ、精製水を20ml、メチルアルコール/濃アンモニア水（50：1）を30ml、さらに精製水を30mlの順で、流速5ml/minで活性化を行った。

3.3.2 濃縮

コンセントレーターに活性化したブルーキッチンカラムを2個直列につなぎ、試料を20ml/minの流速で濃縮する。さらに精製水20mlで流速5ml/minの条件でカラムを洗浄する。

3.3.3 溶出

カラムに吸着した物質を、カラムから5ml/minの流速

で200mlのメタノール：アンモニア（50：1）で溶出し、溶出液をKD受器で濃縮乾固し、メチルアルコール2mlで溶解し滅菌試験管に移し変異原性等の試料とした。

3.3.4 テスト溶液の調整

メチルアルコールに溶解した試料を再び乾固しDMSO 4mlに溶解し400倍濃縮試料とする。

3.4 変異原性試験

変異原性試験は、Amesテストで行い労働省の微生物を用いる変異原性試験ガイドブックを基にしたプレインキュベーション法で行った。

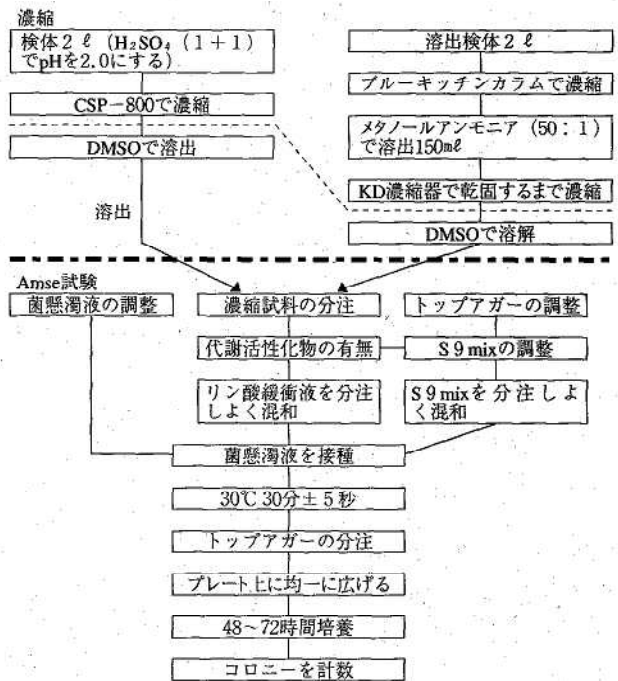


図4 変異原性試験

検体の濃度はDMSO200μl当たり原料1g相当から、0.5g、0.25g、0.1g、0.05gに当たる5段階について調整した。陽性コントロールとして、AF2,4-ニチロキノン-N-オキシド（4NQO）、ベンゾ[a]ピレン等を用いた。今回テストに使用した菌株は財団法人発酵研究所より、購入のTA-99とTA-100の2種類を使用した。

3.4.1 前培養

TA-98とTA-100を37℃で振とう恒温槽を用いて97rpm/minで8時間培養したものを用いた。

3.4.2 プレインキュベーション法

- コロニー数は、復帰突然変異したコロニー（net rev/l）で表した。
- トップアガー
軟寒天を加温溶解（電子レンジを用いる）後45℃に保ち、軟寒天に10：1の割合で0.5mM・L-ヒスチジン 0.5mM・D-ビオチン溶液を混和した。

3.5 テスト菌株

3.5.1 テスト菌株の特異性のチェック

テスト菌株の特異性のチェックは以下の項目を行った。

遺伝的特性のチェックはアミノ酸要求性、膜変異rfa特性、薬剤耐性因子、紫外線感受性で行い、さらに自然復帰変異株のチェック、陽性対象物質に対する感受性、生菌数のチェックを行った。

3.5.2 菌株の保存

ニュートリエントプラス液体培地で静止期初期の菌懸濁液 8 ml に DMSO 0.7 ml の割合に加えて、冷凍保存用チューブに 1.2~1.5 ml づつ分注して、ドライアイスアセトン冷媒で急凍凍結し、-80℃以下の超低温槽で保存した。

3.5.3 その他

Ames用S9 Mixはキッコーマン株式会社製を使用した。また最小グルコース寒天培地はオリエンタル酵母工業株式会社製のクリメディアAM-N培地を購入し使用した。

3.5.4 変異原性の計算方法

コロニー数の計測判定は労働省の微生物を用いる変異原性試験ガイドブックに従った。

3.5.5 変異原性試験の評価

水環境学会の指針に従い、1,000net revertant/l (net rev/l) を基準値とし、この基準値以上を変異原陽性とし、以下を陰性とした。

4 結果と考察

4.1 溶液のpHの調整

No 5は対照の中質紙(再生紙)が9.18と高く、また同じNo 2の中質紙のパルフォームとNo 4のゲボールのパルフォームが同じように高めで、ダンボール利用のNo 1, No 3, No 8は溶出液は中性に近い値であった。また、対象であるウレタン1と発泡スチロールは4.95, 5.74と両方とも酸性側に傾いていた。

表1 溶出後のpH結果

検体No	ロットNo	素材	緩衝剤	保存料	溶出後pH
No 1	0829-5		ニカワ	なし	6.78
No 2	0829-2	中質紙		なし	8.82
No 3	0829-3	ダンボール		なし	6.73
No 4	0829-1	ゲボール		なし	8.60
No 5		中質紙再生紙			9.18
No 6		ウレタン			4.95
No 7		発泡スチロール			5.74
No 8	0829-4			あり	6.36

4.2 パルフォーム溶出液BOD

1回目はエンドポイントを越えてしまいすべてが1,000mg/l以上であった、2回目はパルフォームのNo 2, No 8中質紙(再生紙) No 5, の3検体についてBODを測定した。パルフォームの2件は2,000, 1,500mg/lと高い値を示していたが、中質紙は100mg/lでパルフォームは中質紙の10倍の値を示していたことから、使用後は埋立処分するには不向きであり焼却することが必要と考えられた。

表2 BODの結果

単位mg/l

検体No	ロットNo	素材	緩衝剤	保存料	BOD1回目	BOD2回目
No 1	0829-5		ニカワ	なし	1,000以上	
No 2	0829-2	中質紙		なし	〃	2,000
No 3	0829-3	ダンボール		なし	〃	
No 4	0829-1	ゲボール		なし	〃	
No 5		中質紙再生紙				100
No 8	0829-4			あり	〃	1,500

4.3 変異原性試験

CSP-800カラム、ブルーキッチンカラムによるエームステストでは(表3)、古紙の種類別にダンボール・中質紙・ゲボールの4試料、対象物の中質紙(再生紙)1試料、ウレタン1試料、発泡スチロール1試料に対して変異原性試験を実施した。CSP-800カラムあるいは、ブルーキッチンカラムのいずれの方法でも変異原は認められなかった。(表4)

表3 変異原性試験実施表

検体No	ロットNo	素材	緩衝剤	保存料	変異原性試験	
No 1	0829-5		ニカワ	なし	CSP-800	
No 2	0829-2	中質紙		なし	CSP-800	
No 3	0829-3	ダンボール		なし	CSP-800	ブルーキッチンカラム
No 4	0829-1	ゲボール		なし	CSP-800	ブルーキッチンカラム
No 5		中質紙再生紙			CSP-800	ブルーキッチンカラム
No 6		ウレタン			CSP-800	
No 7		発泡スチロール			CSP-800	ブルーキッチンカラム

表4 変異原性試験結果

		変異原性試験結果						
		No 1	No 2	No 3	No 4	No 5	No 6	No 7
CSP-800	TA-98 (-S9)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TA-98 (+S9)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TA-100 (-S9)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TA-100 (+S9)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ブルーキッチンカラム	TA-98 (-S9)			ND	ND	ND		ND
	TA-98 (+S9)			ND	ND	ND		ND
	TA-100 (-S9)			ND	ND	ND		ND
	TA-100 (+S9)			ND	ND	ND		ND

ND…変異原認められなかった

前回の溶出、焼却等の実験により環境負荷が小さいこと、そして今回の結果から、パルフォームは緩衝材としては環境に優しいエコマテリアルであることが考えられる。

5 今後に向けて

今回はあくまでも緩衝材として使用することを前提にして、バイオアッセイ試験を行ったが、今後、食品等の使用用途拡大の可能性がある場合には、溶出方法や、使用する菌株を考慮すること、バイオアッセイ法の選択や方法についても検討が必要になるものと考えられる。

古紙再生素材の用途拡大可能性の検討

Consideration of Possibilities for Expanding Re-used-Paper

佐藤 好克 佐々木 ひとえ 泉澤 啓
佐藤 真喜子 葛岡 勝悦*1 嵯峨 京時*2

Yoshikatsu SATO, Hitoe SASAKI, Kei-IZUMISAWA
Makiko SATO, Shoetsu KUZUOKA, Kyoji SAGA

キーワード：古紙，吸着

Key Words：Used-Paper, Absorbent

古紙とバインダーとなるゼラチンを混合し、さらに発泡・成型して製造される発泡成形エコマテリアルは、繊維が絡みあった多孔質な素材であり、ガス等の吸着力があることが示唆される。このため、ホルムアルデヒド、悪臭等の吸着試験を行ったところ吸着性は良好であり、ガス吸着剤としての用途拡大の可能性があると考えられた。

1 はじめに

古紙は再生を繰り返すと繊維が切断され劣化し、再生紙とするには限界がある。さらに、容器包装リサイクル法が紙製容器包装に適用されることにより、低級古紙が大量に回収されるものと予想される。

古紙リサイクルの促進、環境負荷の少ない素材に対する要求が高まる中、古紙を用いた発泡成形エコマテリアルの開発が進められ、「バルフォーム」の名称で商品化されることになった。ゼロエミッション推進のための素材として期待される。

このバルフォームは古紙とバインダー（ゼラチン等）を混合し、高速攪拌によって空気を吹き込み発泡させた後に成形乾燥し製造する新たな素材である。用途としては緩衝材、建材等が考えられている。本素材は発泡させていることから繊維が絡み合った多孔質な素材であり、ガス等の吸着力があることが示唆される。

近年、建材等から発散するホルムアルデヒド、トルエン、パラジクロロベンゼン等の化学物質による室内空気汚染、いわゆるシックハウス症候群や化学物質過敏症等の健康に関する問題が指摘されているので、バルフォームの室内環境汚染物質等の吸着特性について試験し、用途の拡大によるさらなる活用促進を図るために検討した。

2 方法

2.1 吸着力試験

バルフォーム等を吸着剤として、濃度既知のガス又は臭気を充填した容器内に放置し、一定時間経過後に減少したガス濃度等を測定することにより吸着力の有無を試

*1 現 瀬峰病院 *2 現 原子力センター

験した。(図-1)

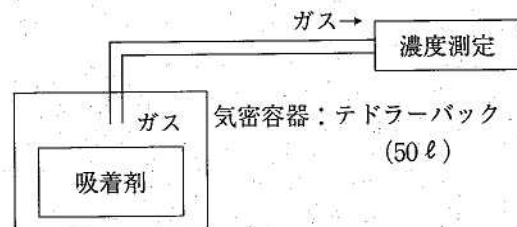


図-1 吸着力試験装置

2.1.1 容器

次の条件を満足できる容器として大気等のサンプリングに用いられるテドラーバックを使用した。

これは、①気密性が良好であること。②試料吸引により容器内部が陰圧となることによる空気の混入がないこと。③試験に必要とするガス容積が確保できること等である。

2.1.2 吸着材料

吸着材として使用したものは表-1のとおりであり、バルフォームソフトタイプが3種類及び対照品が3種類である。

表1 吸着材料

名 称	備 考
バルフォーム①：原料中質紙（以下「中質紙」という）	製造番号0829.1①
バルフォーム②：原料段ボール（以下「段ボール」という）	製造番号0829.3②
バルフォーム③：原料下ボール（以下「下ボール」という）	製造番号0829.5③
紅茶ティーバック（対照品）	使用済み乾燥
冷蔵庫脱臭剤（対照品）	ノンスメル
活性炭（隣ツルミコロール製造）（対照品）	ツルミコロール活性炭 2 GS

2.1.3 使用ガス

使用したガス及び濃度の調整方法は表-2のとおりである。

表-2 ガス調整法

対照物質	濃度調整方法等
ホルムアルデヒド 混合VOC	吸引管内で蒸散させテドラーバック内にとり空気希釈
パラジクロロベンゼン	パラソールノンカット(白元製)を使用法に従い密閉容器中に放置し、昇華したガスをテドラーバックに取り空気希釈
化成場臭気	魚腸骨を処理する化成場の場内臭気
タバコ臭気	タバコの煙を捕集しテドラーバック内に20時間放置
畜舎臭気	実験動物舎内にアンモニアガスを添加

2.1.4 測定

(イ) ガス濃度の測定法

混合VOCガスはGC/MSにより、他は検知管で測定した。使用した検知管の測定範囲は表-3のとおりである。

表-3 検知管の種類及び測定範囲

対照ガス	ガステック検知管No及び測定範囲(ppm)
ホルムアルデヒド	91(2~100) 91L(0.1~32.5) 91LL(0.05~1)
パラジクロロベンゼン	127(2.5~300)

GC/MSによる測定方法

①試料の採取：乾電池付き小型ポンプに、吸着剤として活性炭を詰めた捕集管を取り付け、200ml/分でガスを充填したテドラーバックから4時間吸引する。

②試料の前処理：試料を採取した吸着剤を抽出瓶に入れ、これに二硫化炭素1mlを入れ時々振り混ぜながら2時間放置し、分析用試料溶液とする。

③分析操作：分析用試料をGC/MS・SIM法により定量した。

④GC/MS条件：カラムDB-1内径0.25mm 長さ60m 膜厚1µm

(ロ) 臭気の測定法

臭気の測定は、宮城県公害防止条例に定める五点比較式臭袋法で行った。

2.2 吸着量試験

ホモジナイザーで粉碎した下ボール10gをプラスチックの筒に詰め100ppmのホルムアルデヒドガスを1ℓ/分で通し、通過したガス濃度を一定時間ごとに測定しその差から吸着量を測定した。(図-2)

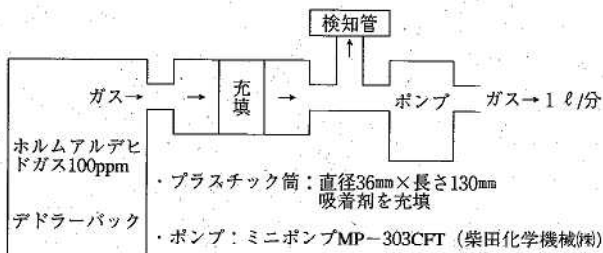


図-2 吸着量試験装置

3 結果

3.1 予備試験

試験に供するパルフォームの形状を決めるため、段ボールをホモジナイザーで粉碎したものと板状にカットしたものの吸着試験を行った。

それぞれ10gをテドラーバック内に入れ、16ppmのホルムアルデヒドガスを2ℓ/分で充填し、充填終了後1時間ごとにガス濃度を測定したところ図-3のとおりであり、吸着に大きな差が認められなかったので取り扱いの容易さから板状にカットしたものをを用いることとした。

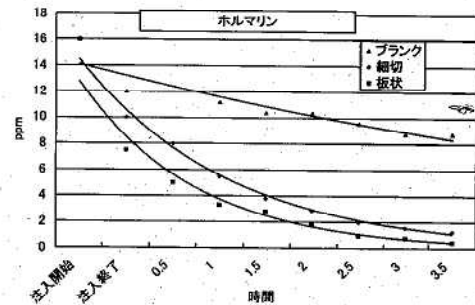


図-3

次に、乾燥による差について確認するため105℃で6時間乾燥しデシケーター内で2時間放冷したものと乾燥しないものを同様に測定したところ、図-4のとおりであり、差を認められなかったので乾燥しないものをを用いることとした。

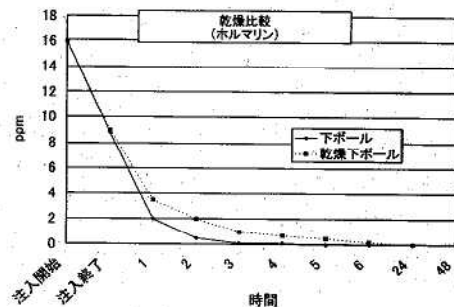


図-4

3.2 ホルムアルデヒド吸着試験

室内空気汚染で最も問題となっているホルムアルデヒドの吸着試験を行った。

吸着剤として中質紙、ダンボール、下ボールを板状に切ったものと比較対象として活性炭、吸着性があると言われている紅茶のティーバックを乾燥させたもの(以下「ティーバック」という。)を10gおよび冷蔵庫脱臭剤(製品のまま)を使用した。

予備試験と同様に測定したところ、結果は図-5のとおりで、4~5時間後に0.1ppm以下に低下しており、パルフォームを入れないブランクでは2ppm程度の減少であった。このことからパルフォームは他の吸着剤と比較して同等の吸着効果が認められた。

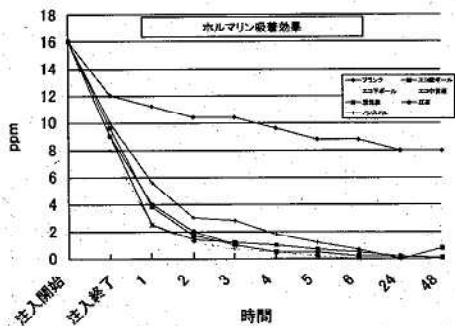


図-5

3.3 パラジクロロベンゼン吸着試験

比較対象は活性炭、ティーバックとした。パラゾールは通常高濃度で使用されることから、使用ガス濃度を300ppmに調整した。

なお、ホルムアルデヒドの吸着試験結果から、パルフォームの原料の違いによる吸着の差があまりないので下ボールで試験を実施した。結果は図-6のとおりで、活性炭ほどの効果は認められなかった。

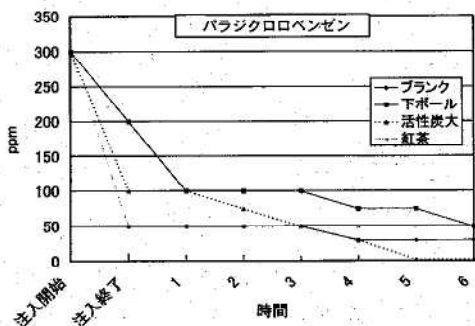


図-6

3.4 混合VOCガス

ホルムアルデヒド及びパラジクロロベンゼンは単独で試験したが、この試験では、複数ガスの吸着を見るため、1,4-ジクロロベンゼン、n-ヘキサン、1-ブタノール、トルエンの4物質を同時に揮発させ空気中で50ℓとしたものを使用ガスとした。

ガスのみを充填したテドラーバックと吸着剤として下

ボールを入れ、ガスを充填したテドラーバックとを24時間放置し、そのガス濃度を測定しその差を吸着量とした。結果は図-7のとおりである。

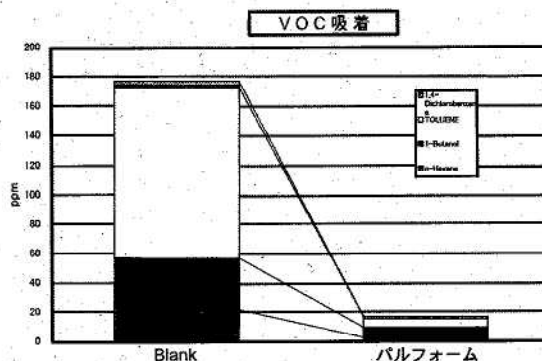


図-7

3.5 臭気吸着試験

3.5.1 予備試験

パルフォーム自体に臭気を持つので、他の臭気に影響する可能性があるためパルフォームの試験を行った。臭気は、吸着力試験に準じホモジュナイザーで粉碎した段ボール及び下ボール100gに空気を1ℓ/分で吸引し、通過した空気をテドラーバックに捕集し試験した。臭気指数は10以下であり試験を実施する上で、他の臭気への影響はないと認められた。

3.5.2 吸着試験

化製場臭気は臭気が相当に強いと考えられたのでパネラーの負担を考慮し100gを使用した。パルフォームの臭気試験に準じた吸引による方法とテドラーバック内放置試験を行ったところ相当の吸着効果が認められた。

化製場臭気以外は、板状とした10gを使用している。畜舎臭はアンモニア臭を主とする減衰しやすい臭気であることから、アンモニアガスを添加し臭気を強化し吸着時間も短時間とした。

結果は表-4のとおりである。

3.6 吸着量の推定

1日当たり400ℓのガスを流し、その日の試験終了後装置をシーリングし、次の日の試験に供した。

表-4 臭気吸着試験結果

試料悪臭	吸着材料	吸着方法	吸着時間	臭気指数		臭気濃度		除去率
				吸着前	吸着後	吸着前	吸着後	
パルフォーム	段ボール	吸引	20分	10>	-	-	-	-
	下ボール	吸引	20分	10>	-	-	-	-
A 化成場	下ボール	吸引	20分	28	17	631.1	50.1	92.1
			3日	28	20	631.1	100.0	84.2
B 化成場	段ボール	放置	3日	25	14	316.2	25.1	92.1
タバコ臭	下ボール	放置	120分	32	19	1,584.9	79.4	95.0
畜舎臭	下ボール	放置	45分	12	10>	15.8	10	36.7

結果は図-8のとおりで、ガスは直ちに吸着され300ℓまでは、吸着されずに測定されるガス濃度は1ppm以下であった。580ℓまでは測定されるガス濃度は5ppm程度であり95%以上が吸着されている。

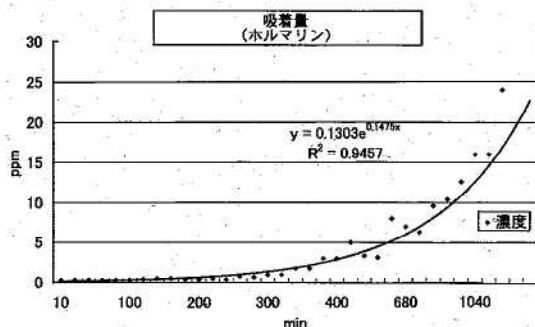


図-8

4 考 察

- ① パルフォームを容器内に放置するパッシブな試験でも吸着性は良好である。吸着量試験及び臭気試験で化製場臭気を吸引した場合でも良好な吸着を示しており、吸着剤として十分使用できる可能性が高いと考えられる。
- ② パラジクロロベンゼンは接触性忌避剤であり揮発性に優れ、すぐに昇華して繊維に吸着されるため衣類の防虫剤として利用される。この吸着性はブランクで

もガス1時間後に濃度は半分になったことでも伺える。この性質が明確な結果が出なかった理由と考えられる。

- ③ 吸着量については、ホルムアルデヒドは標準状態で100ppm当たり13.4mg含まれる。今回の実験では、実用上95%程度のガスが除去ができることが必要と考えたが、これに相当する能力でとして580ℓまでに、パルフォーム1gあたり0.8g程度ホルムアルデヒドを吸着したと推定できる。

なお、吸着限界量及び吸着保持時間については、今回の実験は途中で実験を中止したことから確認できなかった。

- ④ パルフォームは添加剤として、バインダーとしてのゼラチンやにかわ、柔軟剤としてのグリセリン等を配合しているが、これらの吸着への影響は検討できなかったため、これらの影響について試験する必要がある。

5 今後に向けて

パルフォームは今回試験したホルムアルデヒド、混合VOC及び臭気の吸着性は良好であり、ガス吸着剤としての用途拡大の可能性があるとと思われる。

今回の実験から気体以外についても十分な吸着性があることが伺えるので、用途拡大は極めて広いと考えられる。実用に当たっては、その性質を加味したきめ細かな検証を行うこと必要である。

ダイオキシン類発生源推定へのアプローチ

An Approach Source Estimation of Dioxins

加藤 謙一 中村 朋之 清野 陽子
鈴木 滋 嵯峨 京二*

Ken-ichi KATO, Tomoyuki NAKAMURA, Yoko KIYONO
Shigeru SUZUKI, Kyoji SAGA

キーワード：ダイオキシン，発生源推定，同族体パターン

Key Words ; Dioxins, Source Estimation, Homologue Distribution

宮城県は平成10年度から始めた公共用水域のダイオキシン類環境モニタリング調査を皮切りに、排ガス測定、環境大気モニタリング、地下水と土壌モニタリング調査を順次実施して来た。これらのデータを基に同族体パターンの比較による解析を行ったところ、発生源データと極めて良く一致する興味ある知見が得られた。今後統計手法とも組み合わせることで、環境において検出されるダイオキシン類の由来を探る手法の一端として有用な方法と思われる。

1 はじめに

これまでの調査の中で公共用水域の3地点で環境基準(1pg-TEQ/l)を超える値が検出されている。いずれの場合も再調査の結果、環境基準を満足する値を得ているが、超過した原因を確定するまでには至っていない。この種の調査では発生源を特定し、恒久対策を立てることが究極の目的となる。

そこでダイオキシン類に関する調査の中ではどのようにすれば発生源の特定が可能になるか検討したので報告する。

2 方法

報告するデータは毒性等価係数を乗じたTEQ値ではなく、存在状態を的確に捉えるために実測濃度を用いて、ダイオキシン類の濃度の合計値を1とした場合の%割合でパターン化したもので形状比較を行った。

3 結果

3.1 環境大気分析結果

平成12年7月に県内環境大気を測定した結果の一例を図1に示した。ダイオキシンでは、T4CDDが20%を占めているが、他はすべて数%であった。フランはT4CDFが35%と最も高く、ついでP5CDFが18%、H6CDFが10%と塩素数が多くなるに従い漸減している。フランが漸減するパターンは測定した8地点中5地点で見られ、他の3地点はフランのピークが明確であるもの一定したパターンは見られなかった。

* 現 宮城県原子力センター

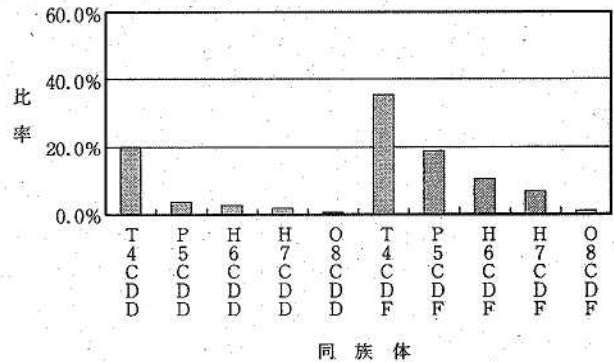


図1 環境大気ダイオキシン類パターン例

3.2 廃棄物焼却排ガス測定結果

次に廃棄物焼却排ガスを測定した一例を図2に示した。ダイオキシンに比べてフランのピークが高く、T4CDF

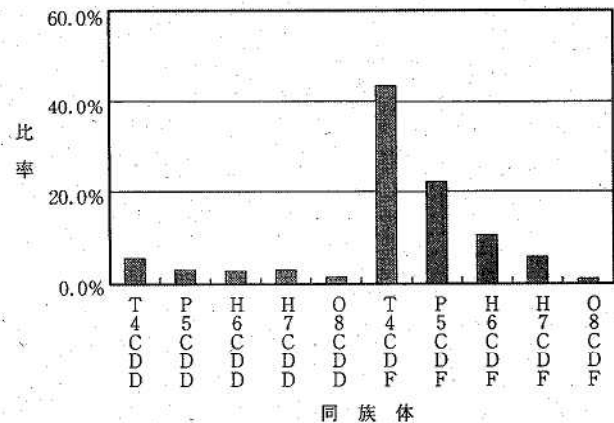


図2 廃棄物焼却排ガス測定例

からO8 CDFに向かって漸減するパターンは環境大気と同様であった。環境大気測定点と廃棄物焼却施設の設置地点は同一地域でないで、特定の発生源とその影響地域として両者の関連性を論ずることは出来ないが、これだけの類似性が認められる例もあることから、発生源の詳細データを手に入れることで地域の環境大気中ダイオキシン類パターンの説明が出来るものと考えられる。

3.3 河川分析結果

平成11年度に宮城県が実施した県内11ヶ所の河川測定値の単純平均を図3に示した。T4 CDD, O8 CDDのピークが顕著に高く、両者を併せて80%を占め、他の同族体は各々数%を占める程度である。

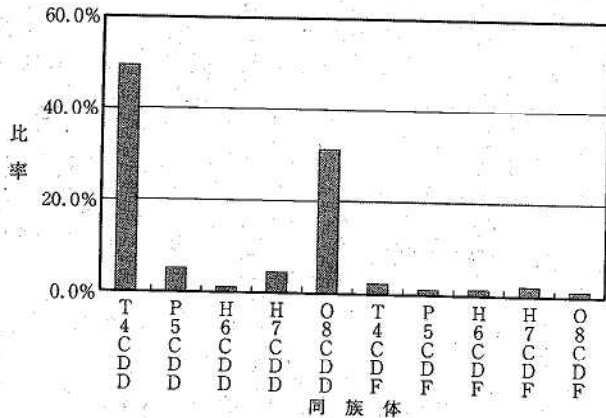


図3 県内河川測定平均

益永らは日本の河川水中のダイオキシン類存在量に1970年代まで使われた農薬であるCNP, PCPの寄与が大きいことを指摘している¹⁾。その平均値を用いて同族体パターンを図4に示した。CNPはT4 CDDそしてPCPではO8 CDDが顕著なものとなっている。河川中及び農業中のT4 CDDの異性体分布ではどちらも1,3,6,8-T4 CDD及びO8 CDDが殆どを占めていることから、県内河川水中への農薬の寄与はかなり大きいと考えられる²⁾。

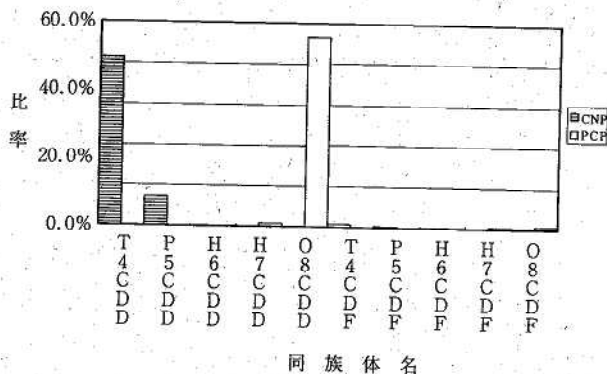


図4 CNP及びPCP同族体パターン

過去のこれら農薬の使用量及び残存率が現段階では不明であることから、仮に1:1の比率でCNP, PCPが存在しているとしてその混合モデルパターンを図5に示し

た。これらの農薬は現在使用されていないが、過去に使用され農地に蓄積した農薬が徐々に河川に流出していることが報告されている³⁾。

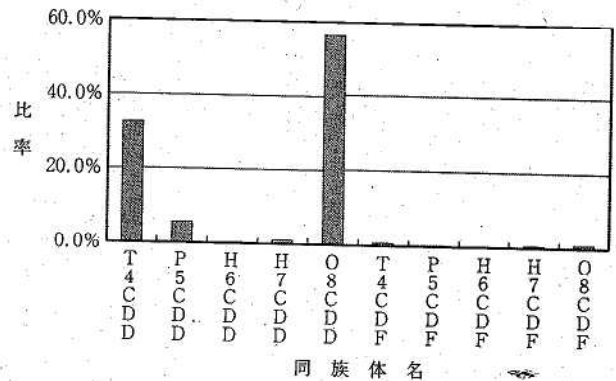


図5 CNP, PCP 1:1混合モデル

島村らの水田土壤中ダイオキシン類分析結果⁴⁾ではtotal PCDDs/DFs; 180ng/gを報告しており、水田土壤に吸着した形で残留していることを示している。図6にその同族体パターンを示した。河川水や混合モデルパターンとほぼ同じパターン形状を示している。

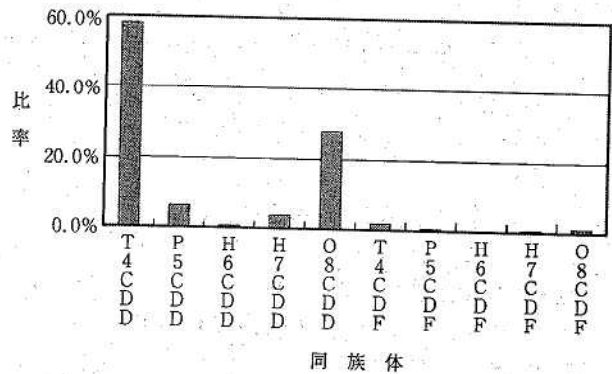


図6 水田土壤

3.4 発生源推定の試み

このように県内河川のダイオキシン類の主な起源は過去に使用された農薬と思われるが、県内河川の一般的形状と異なり、図7に示すようにT4 CDD, O8 CDDのほかフランのピークが明確な例(A河川)について、その発生源の推定を試みた。

A河川は測定値が2.9pg-TEQ/lで、図7に示すような同族体パターンとなったが、その後の追跡調査では0.4pg-TEQ/lとなり、他の一般河川と同じパターンを示した。そこで前者では後者で見られないフランのピークが明確であることに着目し、フランの供給源が主に燃焼系に多いことから、両者の数値の差は焼却由来ダイオキシン類の混入の可能性があると推測した。つぎに追跡調査の値0.4pg-TEQ/lは農業を含む水田土壤由来で両者の数値の差2.5pg-TEQ/lは焼却灰由来と考えて農薬と焼却灰の混合モデルを想定し、どのような割合で混

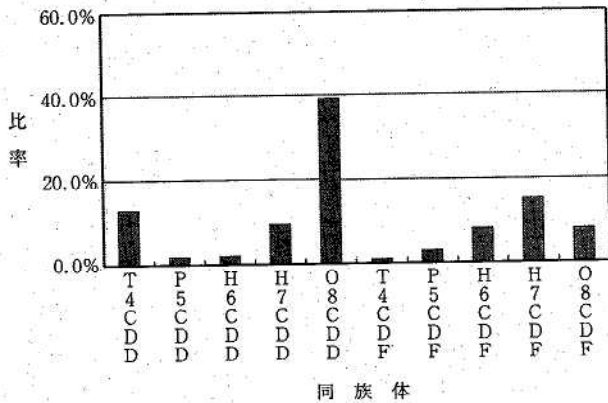


図7 A河川分析例

合すれば図7に示すようなパターンが得られるのか次のように計算を行った。今回焼却灰の一例として使用したフライアッシュ (以下FA) のパターンを図8に示した。

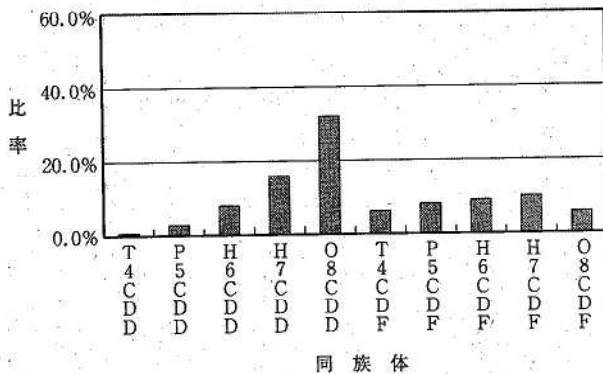


図8 F.A.パターン

使用した水田土壤モデル; 158pg-TEQ/g
(total PCDDs/DFs; 180ng/g)

焼却灰モデル (フライアッシュ); 28ng-TEQ/g
(total PCDDs/DFs; 2200ng/g)

TEQ値比 (0.4:2.5 ≒ 1:6) である今回の各媒体濃度割合を求めると

$$\begin{aligned} \text{水田土壤} & 0.4\text{pg}/\ell \div 158\text{pg}/\text{g} = 2500 \mu\text{g}/\ell \\ \text{FA} & 2.5\text{pg}/\ell \div 28\text{ng}/\text{g} = 89 \mu\text{g}/\ell \\ & 2500:89 \approx 28:1 \end{aligned}$$

となり、水田土壤とFAは28:1の混合比となる。(図9)

しかしながらこのパターンではT4CDD, O8CDDの比率が図7に比べて高く、さらにフランの比率を上げるように調整し、混合比を5:1としたところ図10のようなパターンが得られ、A河川に近い形になった。ただし今回の計算は、A河川流域で得られたデータを用いたものでなく文献値や、標準試料によるもので、あくまで仮の設定に基づくものであるため、直接のデータが得られればより精度の高いものとなることが期待できる。

このことからA河川の例は通常の残留農業によるダイオキシン類に加え、焼却由来によるダイオキシン類が流

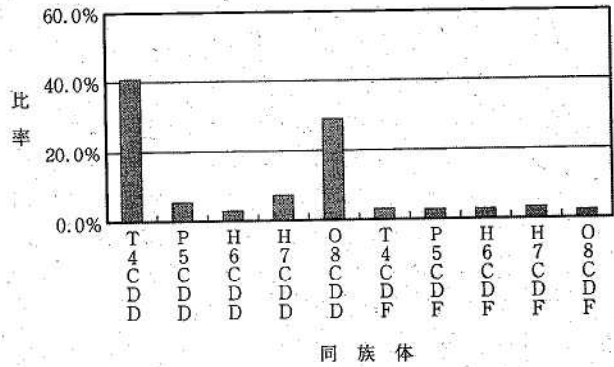


図9 水田土壤、F.A混合比 (28:1)

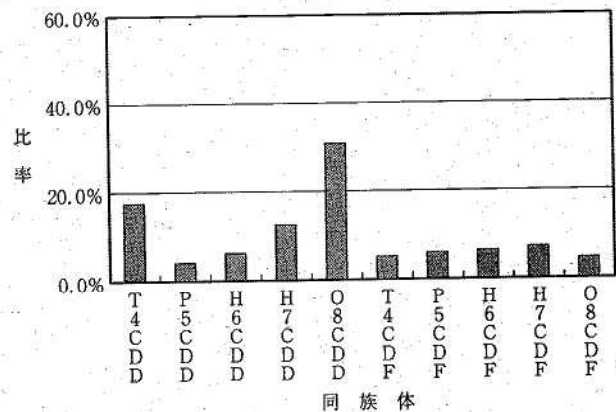


図10 水田土壤+F.A合成パターン (5:1)

入したと考えられ、調査対象を絞り込むことが出来る。

4 まとめ

ダイオキシンの同族体パターンを比較したところ焼却炉と環境大気や、河川水と農業、水田土壤、及び焼却灰の関連性が見えてきた。かなりの類似性が見られることからデータを蓄積することで統計的に発生源を推定できると考えられる。今回は一定地域内で総合的に調査したものでなく、仮定の上で進めてきたものであるため計算値とのズレが生じたものと思われ可能性を求めるとどまるが、今後発生源推定を念頭に置いたデータを蓄積し、主成分分析、重回帰分析 (CMB法) 等の統計手法を用いて解析手法を確立していきたい。

参考文献

- 1) 益永, 他: 東京湾と霞ヶ浦流域におけるダイオキシン類の収支, 横浜国大紀要 24 p1 (1998)
- 2) 益永, 他: 日本の農業中のダイオキシン類, 第8回環境化学討論会講演要旨集 p212 (1999)
- 3) 松田, 他: 河川水中PCDD/Fsについて-松山平野・定期調査-, 第8回環境化学討論会講演要旨集 p108 (1999)
- 4) 島村, 他: 水田土壤及びその周辺水域に生息する魚類中のダイオキシン類分析, 第9回環境化学討論会講演要旨集 p420 (2000)

宮城県におけるナイトスモッグと輸送現象

A Study on the Night-Smog and Transport Phenomena of Oxidants in Miyagi Prefecture

野村 保* 中村 栄一 宮城 英徳
佐藤 信俊 鈴木 康民

Tamotsu NOMURA, Ei-ichi NAKAMURA, Hidenori MIYAGI
Nobutoshi SATO, Yasutami SUZUKI

キーワード：ナイトスモッグ，オキシダント (Ox)，輸送現象

Key Words : Night-Smog, Oxidants (Ox), Transport

光化学オキシダント (Ox) が夜間に上昇する現象 (ナイトスモッグ) の発生メカニズムについて検討した。ナイトスモッグ発生時の高濃度Oxは、同時にSPM, SO₂, NO_xの濃度上昇を伴っていること、富岡局 (福島県) と笠岳局との間に良い相関関係があること等が明らかになり、関東地方からの汚染物質の移流が原因であると考えられた。

また、長野県におけるナイトスモッグ現象との比較および流跡線解析等の結果から、関東地方から本県への輸送メカニズムは、長野県の場合とは異なり、一旦鹿島灘から太平洋に移動した汚染気塊が沿岸沿いに北上し、宮城県で再上陸することが推測された。

1 はじめに

光化学オキシダントの発生機構としては、大気汚染の蓄積と光化学反応、輸送現象、成層圏からの沈降、長距離輸送の4つがあると言われている。本県では100ppbを超える光化学オキシダントが年数回出現するが、そのうちの1回程度は長野県で観測されているナイトスモッグと同じような日変化を示すことがある。

この本県の「ナイトスモッグ」は、気象条件や光化学オキシダント濃度変化から輸送現象によって引き起こされていると推測されること、また、そのメカニズムは長野県で起こっている熱的低気圧との大規模な大気循環とは異なることも考えられることから、その内容について報告する。

2 内 容

山岳地域の台地での熱的低気圧の発生と海風を含む大規模な大気循環によって引き起こされるといわれている長野県のナイトスモッグは、同様の地形にある福島県内陸部でも発生しているであろうといわれている。本県は、福島県以北にあり、関東地域からも300km離れていることから、この大規模な大気循環は本県まで及ぶとは考えられない。ところが、図-1に見られるような「ナイトスモッグ」が本県で年1回程度観測されている。

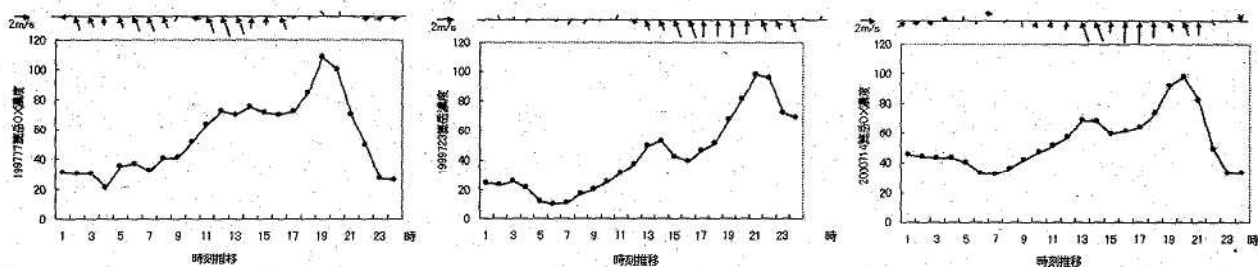


図-1 Ox濃度変化図 (笠岳局) 左：1997年7月7日，中1999年7月23日，右：2000年7月14日

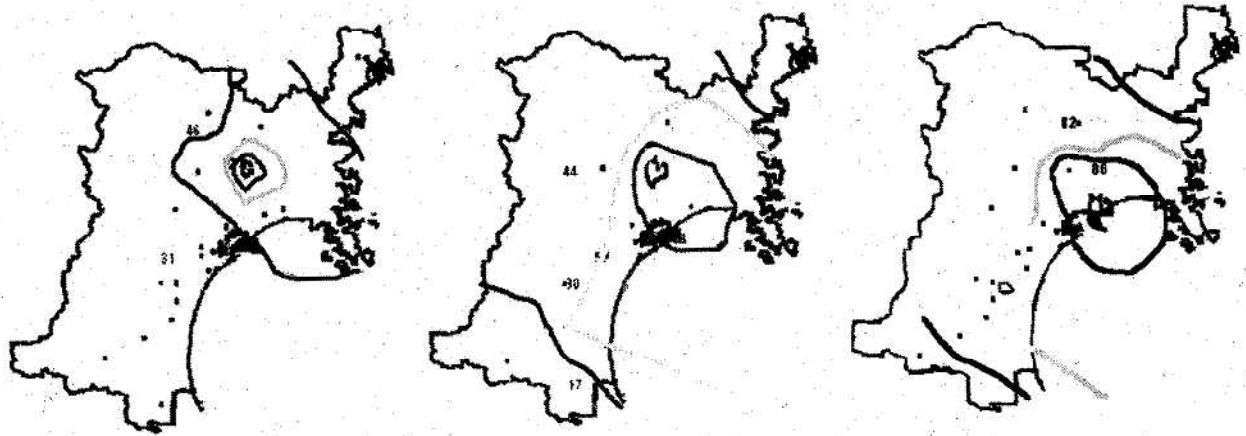


図-2 ナイトスモッグ時のコンター図 (左:1997. 7. 7, 中:1999. 7. 23, 右:2000. 7. 14)

本県のナイトスモッグは、ここ数年では、1997年7月7日、1999年7月23日、2000年7月14日に出現している。本県のナイトスモッグは、高濃度地域が石巻局や釜岳局又は海岸地域の局にスポット的に現われるという特徴を

持っている。また地上天気図が酷似しており、南高北低型の天気図であり、高気圧の縁辺で南風が吹く気象の場でもあった。

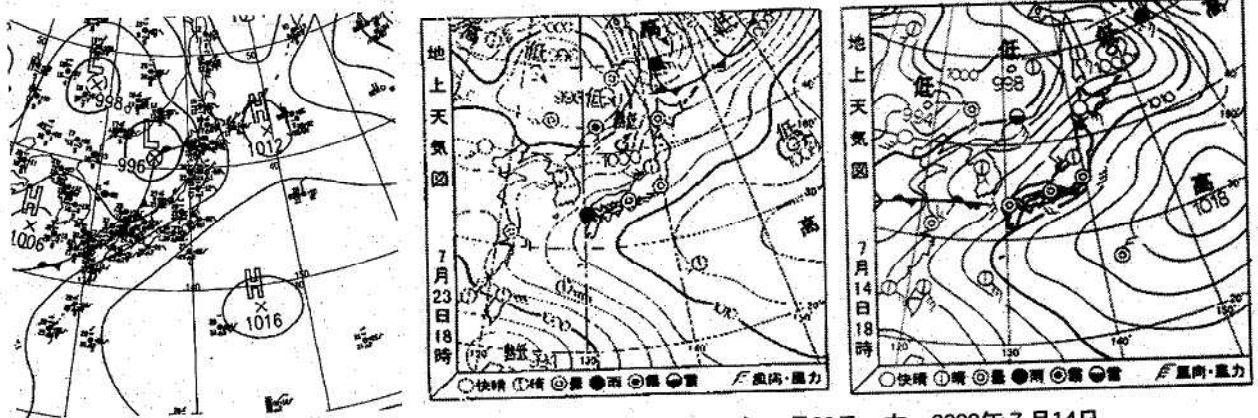


図-3 地上天気図 左:1997年7月7日 中:1999年7月23日 右:2000年7月14日

風向をアメダスデータから求めてみると、北関東では鹿島灘に抜ける風、仙台平野では海からの風が吹いている状況が観測された。



図-4 風向図 (左:1997. 7. 7 13:00~18:00, 右:1999. 7. 23. 13:00~18:00)

1997年7月7日、1999年7月23日の両日はこの風の流
れが12時から夕方まで連続していた。市販されている質
量保存風速場モデルで流線図を描くと、関東から鹿島灘に

抜けた大気が宮城県に入ってきていることを示唆する結
果が得られる。

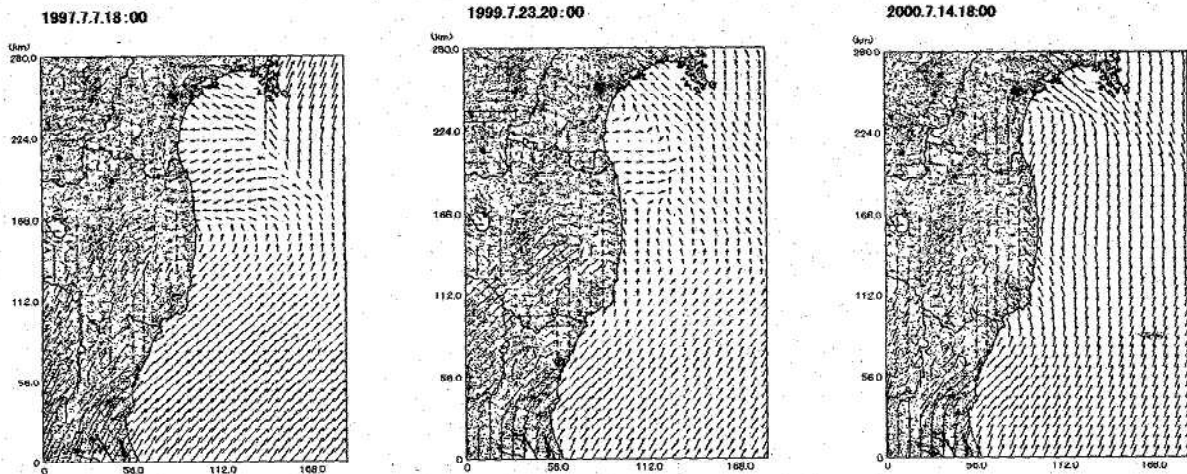


図-5 質量保存風速場モデルシミュレーション結果

左：1997年7月7日 中：1999年7月23日 右：2000年7月14日

1997年度、1998年度の福島県、宮城県の観測データから光化学オキシダントの関連を眺めてみると、高濃度が現われる笹岳局と富岡局の4月から9月までの日最大値の相関係数が $R=0.7\sim 0.8$ と高く、また、ナイトスモッグが発生する7月だけを取り出しても $R=0.8$ であり、北関東からの気塊の輸送を推測させるものであった。また、ノアの観測結果をもとにBackward Trajectory (流跡線)

を求めると、2000年7月14日19時の石巻付近の大気は栃木、群馬、埼玉の広い範囲で光化学スモッグ注意法が発令されていた7月13日の大気が到達していることを示していた。

輸送現象の特徴として、SPMなどの大気汚染物質が光化学オキシダントに伴って上昇することも知られているが、1999年7月23日、2000年7月14日の笹岳、石巻局と

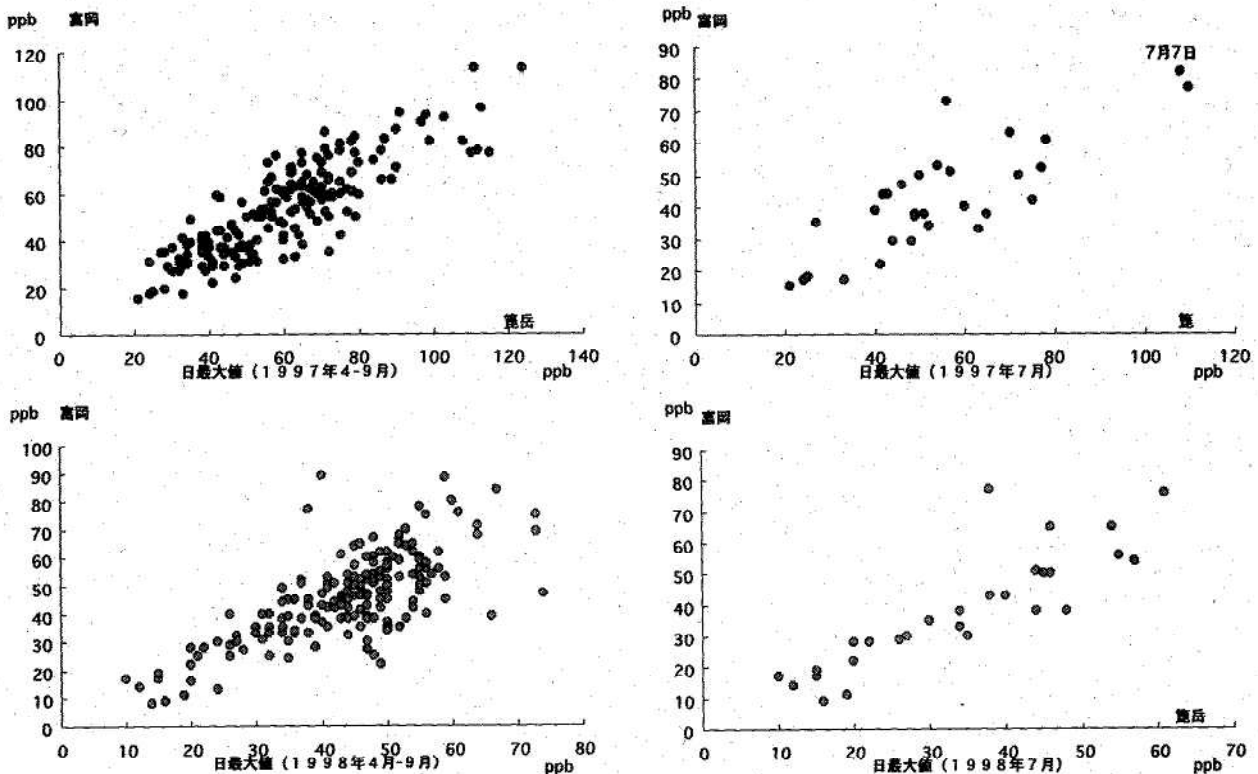


図-6 光化学オキシダント 福島県(富局)と宮城県(笹岳局)の関係

NOAA AIR RESOURCES LABORATORY
 Backward Trajectory Ending-10 UTC 14 JUL 00

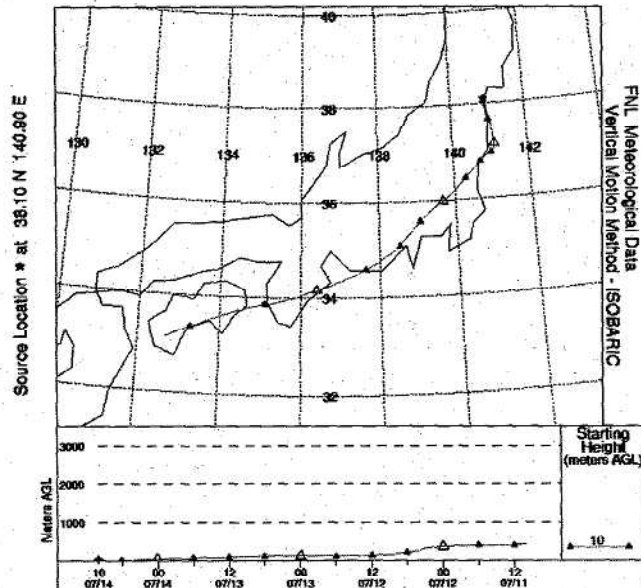


図-7 気象観測衛星ノア (NOAA) の観測データ (2000年7月14日)

もSPMとOX濃度に直線関係がみられた。また、1997年7月7日はかならずしも直線的な相関関係にはなかったが、SPMがOXよりも早い時間帯に高濃度にあること

を示していた。さらに、箕岳局ではSO₂、NO₂が同時に上昇しているのが観測されており、汚染した気塊の侵入を窺うことができた。

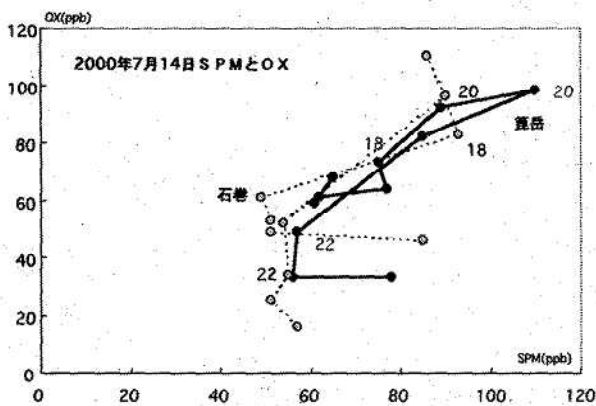
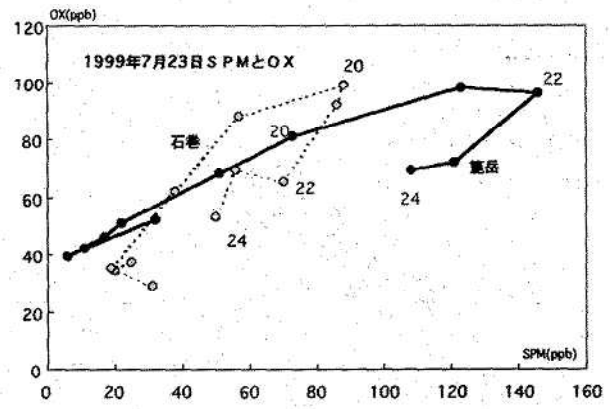
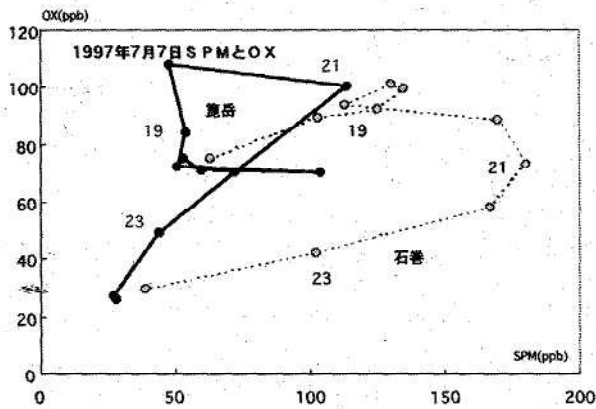


図-8 SPMとOX濃度
 右上：1997年7月7日
 上：1999年7月23日
 左：2000年7月14日

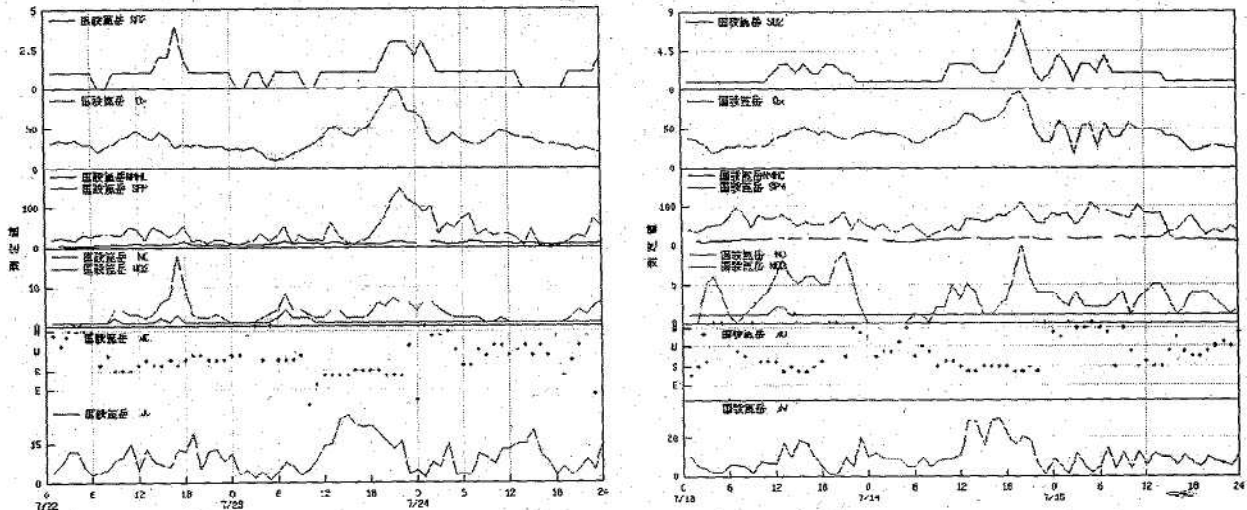


図-9 笹岳局SO₂, OX, NMHC, SPM, NO, NO₂, WD, WV測定結果
(左: 1999年7月23日 右: 2000年7月14日)

本県では、大気汚染の蓄積と光化学反応による高濃度の光化学オキシダントが出現する場合は、NOXの発生源が海岸地域に多いことから、海風前線に伴ってOXが上昇する。この場合、海岸部から内陸部に向かって気塊が移動し、光化学オキシダントが上昇し続け、内陸部で高濃度が出現することが多い。

ナイトスモッグは、この発生メカニズムとは明らかに異なるメカニズムにより発生しているものであり、また、長野県の台地に発生する熱的低気圧との大規模な大気循環によって引き起こされる現象とも異なるものと考えられた。

3 結 論

1997年7月7日、1999年7月23日、2000年7月14日に本県で観測されたナイトスモッグは、長野県で発生しているナイトスモッグと同様なOX濃度変化を示していた。長野県で発生しているナイトスモッグは、台地で発生した熱的低気圧と海風が特殊な地形を媒介することにより大規模な大気循環へ発展するメカニズムにより生じているものであるが、本県のナイトスモッグはこれとはことなる発生メカニズムが働いているものと考えられた。

地上天気図はいずれの日も南高北低型を示しており、質量保存風速場モデルによるシミュレーションでは茨城県で鹿角灘沖に抜けた大気が、海上を北上した後、仙台平野で内陸に入り込むという現象を観ることができた。また、1997年度、1998年度の観測結果からは福島県富岡局と笹岳局高い相関関係が観られ、ノア観測から求めた流跡線図も関東からの移流を示唆するものであった。