

ジイソプロピルナフタレン等の 札幌市内の水質、底質及び紙製品などからの検出状況

阿部敦子 南部佳弘 水嶋好清 三觜 雄

要 旨

代替 PCB として広く使用されているジイソプロピルナフタレン、1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンについて、水質と底質の環境調査等を行った。水質は、どの採水地点においても両物質とも不検出、底質は、豊平川下流は両物質とも数 ng/g-dry、新川下流は豊平川の 10 倍程度検出し、モエレ沼はその中間であった。

さらに汚染源推定のために再生紙とその原料などの調査を行ったが、両物質とも検体間のばらつきが大きく、数 ng/g から数百 µg/g 程度検出された。底質の汚染原因のひとつは、トイレトペーパーなどに残っていた両物質が下水処理過程で分解されずに蓄積したものと推定される。

1. 緒 言

ジイソプロピルナフタレン(商品名KSK-280、以下DIPN)及び、1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼン(この物質を含む異性体混合物の商品名:SAS-296)は、PCBの代替物として、プラスチック、インク、感圧紙、コンデンサなどに広く使用されている。当所では環境省の化学物質環境実態調査(エコ調査)の一環として、2008年度の初期調査では、豊平川の水質と底質の分析を行い、その一部から1,4-ジメチル-

(1-フェニルエチル)ベンゼンを検出した。そのため、2009年度詳細調査(対象は底質のDIPNのみ)の際に、水質も採取して2物質同時に測定した。また、汚染源推定などのため、モエレ沼周辺の環境調査と紙製品、実験器具などの調査も同時に行ったところ若干の知見を得たので報告する。

2. 方 法

2-1 環境調査地点

図1の地図上に示した。



図1 調査地点地図

あらかじめSAS-296により保持時間を確認した4本のピークすべてを検出した場合のみ、1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンに相当するピーク内標比を1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンの検量線を用いて定量した。別に濃度既知のSAS-296中の1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンを定量し純度を求めたところおよそ5%だったので、検体中の1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼン濃度の20倍をSAS推定値とした。

検量線の範囲を逸脱した試料は、10ng/mLの内部標準溶液で希釈して測定した。

3. 結果と考察

3-1 クロマトグラム

KSK-280のクロマトグラムを図3に示す。DIPN各異性体のピーク同定は、白本を参考に図3の通りとしたが、2,3-DIPNについては、白本の保持時間近傍に2本のピークが出現し区別がつかなかったことと、他の異性体に比べピークが小さかったため除外した。

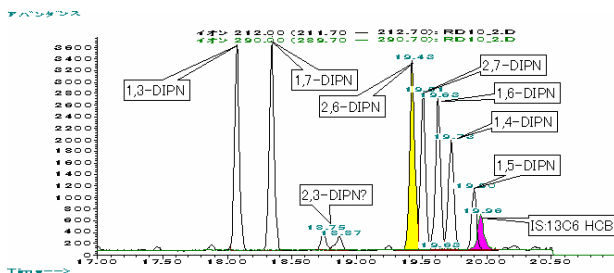


図3 KSK-280のクロマトグラム

SAS-296のクロマトグラムを図4に示す。SAS-296については、文献が無く異性体ピークの同定ができなかったが、1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンの他に3本の大きなピークについて確認を行った。

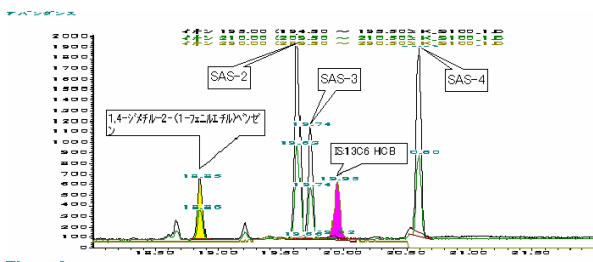


図4 SAS-296のクロマトグラム

3-2 検量線

2,6-DIPNと1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンの検量線を図5、図6に示した。どちらも良好な直線性を示した。

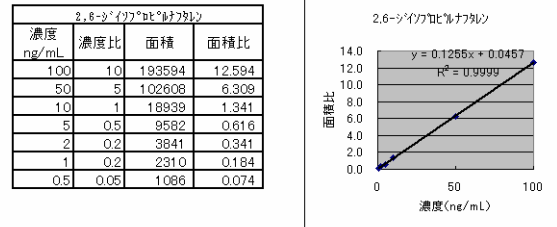


図5 2,6-ジイソプロピルナフタレンの検量線

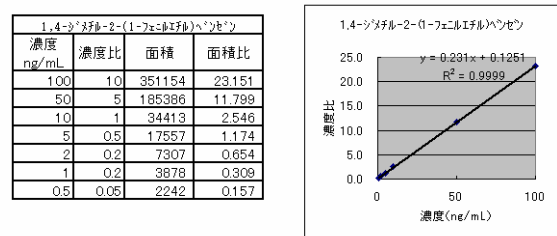


図6 1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンの検量線

3-3 定量下限、検出下限

結果を表2にまとめた。水質のMDLは測定していないためIDL試料換算値を用いたが、1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンについては、操作ブランク等のピークを考慮し、定量下限値を検量線最低濃度の0.5ng/mLとした。紙製品については、試料0.01~1gを1mLに定容した時、すべての検体にIDLを上回るピークを検出した。

表2 両物質の定量下限、検出下限

	1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼン	ジイソプロピルナフタレン	
		2,6-DIPN	異性体合計
IDL	0.27 ng/mL	0.26 ng/mL	-
IDL水質試料換算 (200mL→1mL)	1.3 ng/mL	1.3 ng/mL	-
検量線最低濃度 (定量下限値)	0.5 ng/mL	-	-
定量下限値 水質試料換算	2.5 ng/L	-	-
底質MDL	0.40 ng/g-dry	0.068 ng/g-dry	0.34 ng/g-dry
底質MQL(1 OSD)	1.0 ng/g-dry	0.17 ng/g-dry	0.88 ng/g-dry

3-4 操作ブランク

操作ブランクと標準溶液0ng/mLのクロマトグラムを図7、図8に示した。

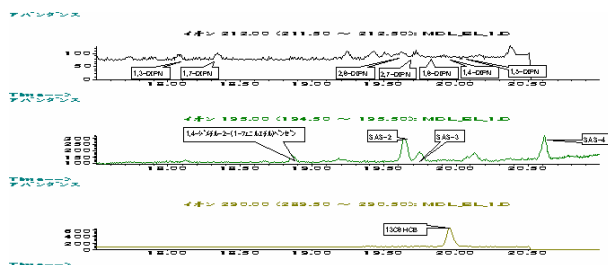


図7 操作ブランククロマトグラム（底質）

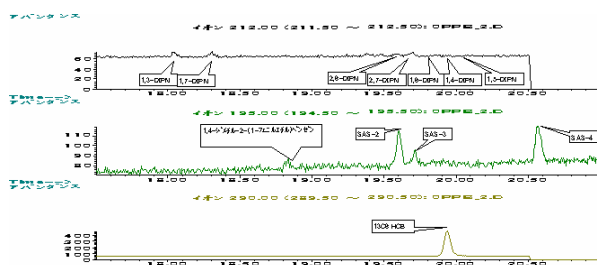


図8 標準溶液 0ng/mLのクロマトグラム

どちらにもSAS各異性体ピークが認められ、操作ブランクでは、IDLを上回る1,4ジメチル-2-(1-フェルチル)ベンゼンを検出した。ブランクの1,4ジメチル-2-(1-フェルチル)ベンゼンのピーク面積は0.5ng/mLの面積平均値を下回ったため、試料定量時のブランク補正は行わなかった。

DIPNについては、どの異性体についてもIDLを上回るピークは検出されなかった。

3-5 添加回収試験結果

中沼、新川の底質試料を用い無添加試料の測定値を引いて算出した添加回収試験結果を表3に示した。

1,4ジメチル-2-(1-フェルチル)ベンゼンは、特に新川2、新川3は無添加試料中に100ng程度と高濃度に含まれていたため、試料のばらつきによって回収率が正しく測定されなかったものと思われる。

表3 添加回収試験結果

		2, 6 - DIPN	2, 7 - DIPN	1,4-ジメチル-2-(1-フェルチル)ベンゼン
中沼	1	78.7%	84.2%	76.2%
	2	96.9%	103.1%	95.9%
	3	81.2%	85.4%	87.1%
新川	1	73.8%	77.8%	82.2%
	2	60.4%	67.1%	112.6%
	3	70.5%	75.3%	176.1%

底質乾泥10g相当に50ng添加

3-6 試料からの検出結果

前処理操作中コンタミの原因となりそうな実験器具等の結果を表4にまとめた。

表4 実験器具等の結果

実験器具など (単位: mg/kg)	DIPN 合計値	1,4-ジメチル- 2-(1-フェルチル) ベンゼン	SAS 推定値
ラバーセフタム	1.8	0.50	10
シリコセフタム	1.6	0.70	14
アセトン蓋ハッキン	0.28	0.08	1.6
ガラスフィルタGC90	0.1	0.002	0.04
濾紙5C	0.04	0.003	0.06

実験器具のうちオートサンパバイアル用セプタムについては、0ng/mLのクロマトグラムにIDLを上回るピークが出なかった（図8）ことからそのまま使用した。溶媒の蓋パッキンについては、溶媒に触れる部分はテフロンでコーティングされており蓋が硬く閉まった状態では溶媒への汚染は影響ないと考えられるので、開封後直ちに共栓ガラス容器に移すなどの措置によりブランクピークを軽減できた。

市販の紙製品と再生紙原料各3検体、カーボン紙5検体の結果を表5にまとめた。

カーボン紙は再生紙原料、製品と比較して両物質が数万倍多く検出され、DIPNとSASの比も製品や部位により大きく異なっていた。

再生紙製品2検体については、1,4ジメチル-2-(1-フェルチル)ベンゼンが再生紙原料（牛乳パック、雑誌、新聞紙）よりも高濃度に検出された。

再生紙原料は印刷が堅牢なため今回行った抽出方

法では両物質を十分に抽出できなかった可能性も否定できないが、古紙回収の際に分別が徹底しないためにカーボン紙などの禁忌品が再生紙原料に混入している可能性も懸念された。

表5 紙製品等の結果

紙製品 (単位:mg/kg)	DIPN 合計値	1,4-ジメチル- 2-(1-フェニルエ チル)ベンゼン	SAS 推定値	
禁忌品	ノーカーボン紙1枚目	5.0	960	19000
	ノーカーボン紙2枚目	41.00	450	9000
	ノーカーボン紙3枚目	4.8	1.8	36
	黒カーボン紙1~3枚目混合	0.12	470	9400
	黒カーボン紙4.5枚目混合	0.20	0.65	13
再生紙原料	牛乳パック	0.09	0.02	0.4
	雑誌カラー(ノイック)	0.30	0.18	3.6
	新聞(黒イック)	0.25	0.08	1.6
再生紙製品	再生紙100%ティッシュ	0.64	0.46	9.2
	再生紙トイレットペーパー	0.23	9.5	190
その他	パルプ100%ティッシュ	0.003	0.06	1.2

環境試料のうち、水質の結果を表6にまとめた。

表2の下限値を上回る検体は無かった。

表6 水質の結果

水質 調査地点	2,6-DIPN他 各異性体	1,4-ジメチル-2-(1-フェニル エチル)ベンゼン
	ng/L	
中沼1	<1.3	<2.5
中沼2	<1.3	<2.5
中沼3	<1.3	<2.5
新川1	<1.3	<2.5
新川2	<1.3	<2.5
新川3	<1.3	<2.5
豊畑橋	<1.3	<2.5
水郷北大橋	<1.3	<2.5
水郷西大橋	<1.3	<2.5
豊栄橋	<1.3	<2.5
モエレ団地橋	<1.3	<2.5

底質の結果は表7の通りであった。DIPN、1,4-ジメチル-2-(1-フェニルエチル)ベンゼンとも新川は中沼の10倍ほど高く、これは下水処理場に近く処理水の影響を受けやすいことと、海水の塩析効果により底質に蓄積しやすいためではないかと考えられた。モエレ沼は中沼

と新川の間程度であったが、沼よりも周辺の住宅地に近い場所のほうが高い傾向があった。

表7 底質の結果

底質 調査地点	DIPN 合計値	1,4-ジメチル- 2-(1-フェニルエ チル)ベンゼン	SAS 推定値	塩素 イオン
	μg/kg-dry			mg/L
中沼1	1.1	<0.4	-	42
中沼2	2.8	0.63	13	44
中沼3	1.4	<0.4	-	58
新川1	17	5.4	100	390
新川2	26	11	220	510
新川3	25	12	240	780
豊畑橋	7.2	0.92	18	35
水郷北大橋	1.1	<0.4	-	48
水郷西大橋	1.8	0.44	8.9	38
豊栄橋	4.3	0.85	17	29
モエレ団地橋	11	4.8	96	26

4. 結 語

両物質による底質の汚染原因のひとつとして、再生紙を作る工程で除去しきれずにトイレットペーパーなどに残っていたものが、下水処理過程でも分解されずに処理水とともに排出され、特に海水の影響がある場所では塩析効果のため底質に蓄積しやすいことなどが考えられた。

古紙回収の際に、両物質を高濃度に含むカーボン紙などの分別を徹底することで汚染を軽減できる可能性があることから、正しい分別方法の周知が重要と思われる。

5. 文 献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保全部環境安全課編「化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)」,平成21年3月
- 2) 「化学物質と環境 平成21年度 化学物質分析法開発調査報告書」 兵庫県環境科学センター p389-410