

# 川崎市におけるポリ塩化ナフタレンの大気環境調査結果

## Atmospheric Concentration of Polychlorinated Naphthalenes in Kawasaki City

福永 顕規 Akinori FUKUNAGA 関 昌之 Masayuki SEKI 井上 雄一 Takekazu INOUE

### 要旨

大気中のポリ塩化ナフタレンについて、市内の3地点で年2回環境調査を実施した。既存の分析法に準じて、ハイボリウムエアサンプラーで大気捕集し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置を用いた方法により行った。その結果、ポリ塩化ナフタレンの環境濃度は南風が卓越していた夏季に高くなり、中でもトリクロロナフタレンとテトラクロロナフタレンが大半を占めており、テトラクロロナフタレンは臨海部に比べて丘陵部及び内陸部が高かった。また、トリクロロナフタレンとテトラクロロナフタレンの異性体の構成比は、夏季において臨海部と丘陵部及び内陸部とで異なる傾向が見られた。

キーワード: ポリ塩化ナフタレン、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析

Key words: Polychlorinated naphthalenes, Gas chromatograph /high resolution mass spectrometry analysis

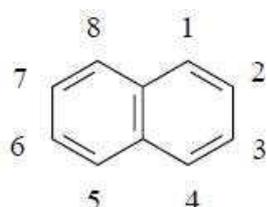
### 1 はじめに

ポリ塩化ナフタレン（以下、PCNs）は、ナフタレンの水素原子が塩素原子に置換した構造を有し、体内への高蓄積性や慢性毒性があることも知られている。塩素数が2以上の化合物は、2015年10月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）にて新たに同条約の附属書A（廃絶）及び附属書C（非意図的放出の削減）に追加され、国内では化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律における第一種特定化学物質に指定されている。PCNsの発生原因としては、過去における工業製品としての潤滑油及び切削油、木材防腐・防蟻剤などでの使用<sup>1)</sup>、廃棄物焼却<sup>2)</sup>が主要なものと考えられており、環境中にも広く存在している。本市では、これまで市内の大気環境についての残留状況が把握されていなかったPCNsについて、2015年度から既存の分析方法<sup>3),4)</sup>を参考にして抽出方法及びクリーンアップ方法の簡易化を図るべく分析方法の検討を行い一定の成果を得たため、2016年度は、当分析方法を用いて夏季と冬季の年2回の大気環境調査を行ったので報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査対象物質

PCNsは図1に示すとおりナフタレンの水素原子が塩素原子1個から8個まで置換した構造を有し、塩素原子の数と配置により75種類の異性体が存在する。調査対象物質を表1に示す。



(Cl 原子の置換位置：1～8)

図1 PCNsの構造式

表1 調査対象物質

塩素数	物質名	略字
1	モノクロロナフタレン	MoCN
2	ジクロロナフタレン	DiCN
3	トリクロロナフタレン	TrCN
4	テトラクロロナフタレン	TeCN
5	ペンタクロロナフタレン	PeCN
6	ヘキサクロロナフタレン	HxCN
7	ヘプタクロロナフタレン	HpCN
8	オクタクロロナフタレン	OcCN

#### 2.2 調査地点及び調査日

調査地点を図2に、調査日を表2に示す。丘陵部の調査地点として生田浄水場（以下、生田）、麻生測定局（以下、麻生）を、内陸部の調査地点として高津測定局（以下、高津）を、臨海部の調査地点として環境総合研究所（以下、環総研）を選定した。なお、麻生は冬季の調査日で生田浄水場の代替の試料採取地点として選定した。

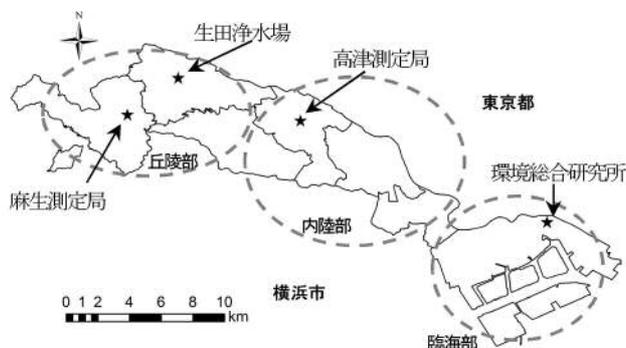


図2 調査地点

表2 調査日

夏季	2016年8月23日～26日
冬季	2017年1月23日～26日

3 分析方法

分析フローを図3に示す。

3.1 試料採取

ハイボリウムエアサンプラーに、石英繊維ろ紙（以下、QFF）及びポリウレタンフォーム（以下、PUF）を装着して700L/minで24時間大気捕集した。捕集後に保冷バッグに入れて移送し、抽出まで-20℃で冷凍保存した。QFF及びPUFの交換は24時間毎に行った。QFFは、電気炉にて600℃で3時間熱処理したものを用いた。PUFは高速溶媒抽出装置を用いてアセトンで洗浄後に真空乾燥機で乾燥後、デンケーターに保管したものを用いた。PUFの洗浄条件は表3のとおりである。

表3 PUFの洗浄条件

溶媒：アセトン
温度：100℃
圧力：1500psi
サイクル数：2
抽出セル：66mL

3.2 前処理

高速溶媒抽出装置を用いて、表4に示す条件1及び条件2でQFFから順に抽出して濃縮した抽出液と、表5に

示すサロゲート物質を2ng添加したPUFから表3に示す条件で抽出後に濃縮した抽出液それぞれをヘキサンに転溶し、転溶後の抽出液を合わせてから硫酸で洗浄後にMilli-Q水で洗浄した。ヘキサン層を脱水後に濃縮した濃縮液を、あらかじめヘキサン20mLで洗浄した固相カートリッジ（Sep-Pak Silica 690mg、Waters製）に添加し、25%ジクロロメタン含有ヘキサン50mLで溶出した。溶出液にノナン0.2mLを添加して濃縮後、表5に示す内標準物質を2ng添加して窒素気流下で0.2mLまで濃縮して試験液として高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/HRMS）で測定した。

3.3 測定条件

GC/HRMSの測定条件を表6に、測定イオンを表7に示す。

表4 QFFの抽出条件

	条件1	条件2
溶媒	アセトン	トルエン
温度	120℃	120℃
圧力	1500psi	1500psi
サイクル数	1	2
抽出セル	66mL	66mL

表5 サロゲート物質及び内標準物質

サロゲート物質	1, 3, 5, 7-Tetrachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1, 2, 3, 5, 7-Pentachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-Heptachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
内標準物質	2, 3', 4, 4', 5-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>

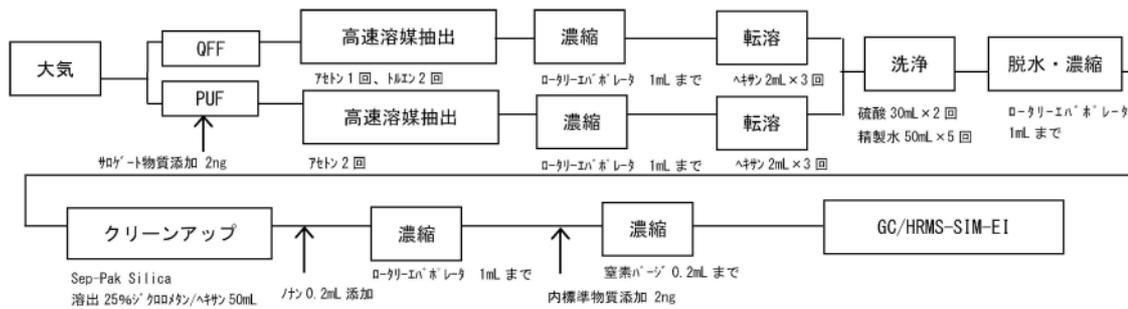


図3 分析フロー

表6 測定条件

項目	条件
使用機器	GC Agilent7890A MS日本電子JMS-800D
使用カラム	HP-Ultra2 (長さ25m×内径0.20mm、膜厚0.33μm)
カラム温度	70℃ (2min) -8℃/min-300℃ (10min)
注入口温度	200℃
注入法	スプリットレス法、注入口温度：200℃、注入量：1μL、流速：1.6ml/min (ヘリウム：定流量)、パージ開始時間：1分
インターフェイス温度	250℃
イオン化条件	イオン化電圧：38eV (EI)、イオン化電流：600μA、イオン源温度：250℃
測定条件	SIM法 (分解能10,000)、加速電圧：10kV

表7 測定イオン

物質名		定量イオン	確認イオン
対象物質	MoCN	162.0236	164.0208
	DiCN	195.9847	197.9818
	TrCN	229.9457	231.9428
	TeCN	265.9038	263.9067
	PeCN	301.8619	299.8648
	HxCN	333.8258	335.8229
	HpCN	367.7869	369.7839
	OcCN	403.7450	401.7479
	サロゲート物質	1, 3, 5, 7-Tetrachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>	275.9373
1, 2, 3, 5, 7-Pentachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>		309.8983	311.8954
1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>		343.8593	345.8564
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-Heptachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>		377.8204	379.8174
1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>		413.7785	411.7764
内標準物質	2, 3', 4, 4', 5-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	335.9237	373.8788

#### 4 調査結果

##### 4.1 環境濃度

環境濃度を図4に示す。夏季、冬季ともに調査日3日間を通じての濃度の変動が小さく、夏季及び冬季それぞれで主風向の違いも小さかったため、調査日3日間の平均値を算出した。定量は、塩素数が同一の化合物においては定量イオンのイオン強度に大きな差がないとして、PCNs 混合標準液に含まれる同一塩素数の全異性体の平均相対感度係数を用いて、その塩素数の対象物質濃度を計算した<sup>5)</sup>。PCNs 混合標準液に含まれる異性体と各異性体のIUPAC No. は表8のとおりである。

対象物質の合計である総PCNsについては夏季が冬季より高濃度であり、冬季の7倍～10倍となった。対象物質の割合は、夏季では、TrCNが28～48%、TeCNが43～65%であり、両者を合わせると90%以上を占めた。一方冬季では、MoCNが11～22%、DiCNが11～13%、TrCNが37～44%、TeCNが22～31%であり、夏季と異なる割合を示した。濃度比(夏季/冬季)は、MoCNが0.4～0.5、DiCNが0.7～1.4、TrCNが7.5～8.7、TeCNが14～24であり、TrCN及びTeCNについて夏季と冬季の濃度の差が大きかった。調査日における風配図を図5に示す。夏季は主風向が南風であり、冬季では北風であったことから、TrCN及びTeCNについては気温及び風向が影響を与えた可能性が示唆された。一方、比較的低沸点で揮発性の高いMoCN及びDiCN

が、夏季よりも冬季がやや高濃度となったが、これは比較的高温となる夏季での大気捕集中における損失の可能性がある。

また、調査地域ごとでは、夏季では、TeCNは丘陵部及び内陸部が臨海部よりも高濃度となったが、TrCNを含めた他の対象物質は地域間の差はほとんどなかった。一方で冬季では地域間での濃度差は小さかった。

表8 PCNs 混合標準液に含まれる異性体

塩素数	異性体	IUPAC No.
1	2-MoCN	2
2	1,5-DiCN	6
3	1,2,3-TrCN	13
4	1,2,3,5-TeCN	28
4	1,2,3,4-TeCN	27
4	1,2,5,6-TeCN	36
4	1,4,5,8-TeCN	46
4	2,3,6,7-TeCN	48
5	1,2,3,5,7-PeCN	52
5	1,2,3,4,6-PeCN	50
5	1,2,3,5,8-PeCN	53
6	1,2,3,4,6,7-HxCN	66
6	1,2,3,5,7,8-HxCN	69
6	1,2,4,5,7,8-HxCN	72
7	1,2,3,4,5,6,7-HpCN	73
8	OcCN	75

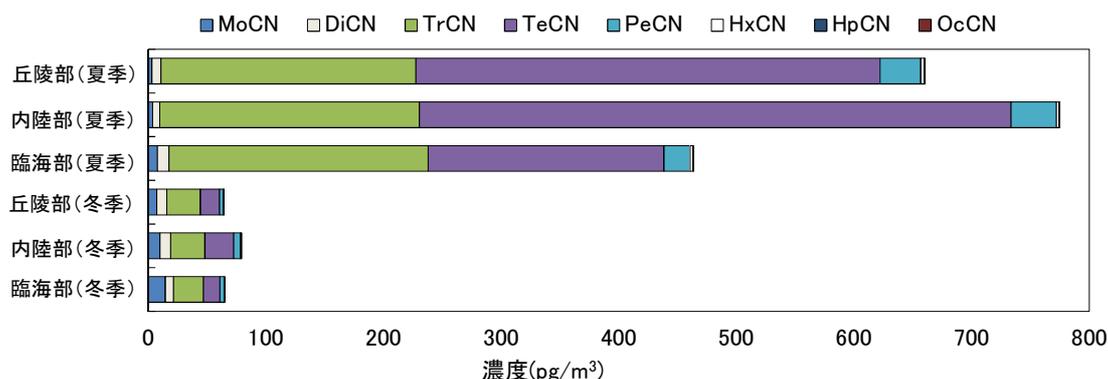


図4 環境濃度(平均値)

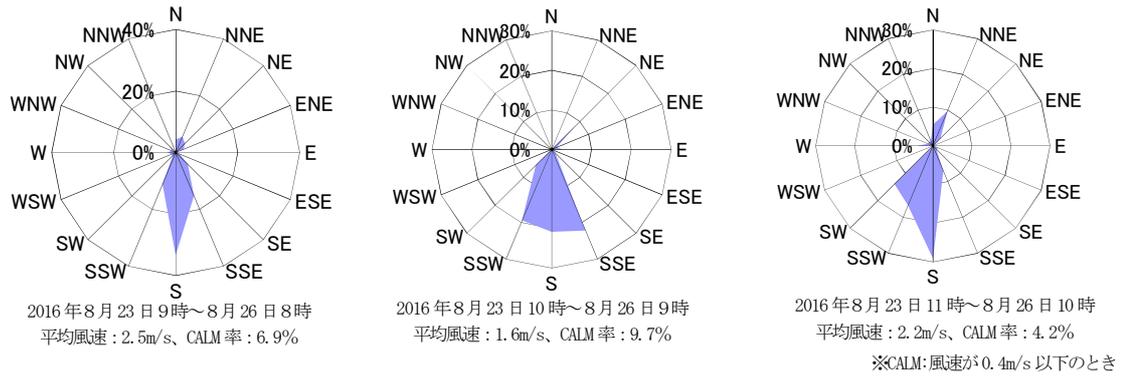


図5-1 風況図(夏季) (左:大師測定局、中央:高津測定局、右:多摩測定局)

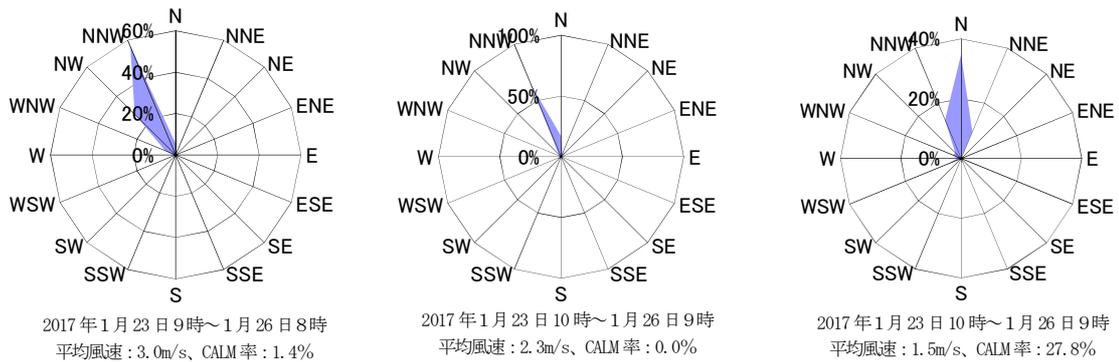


図5-2 風況図(冬季) (左:大師測定局、中央:高津測定局、右:麻生測定局)

#### 4.2 定量下限値及び検出下限値

分析法の検出下限値(以下、MDL)及び定量下限値(以下、MQL)を表9に示す。化学物質環境実態調査実施の手引き<sup>6)</sup>に準拠して算出した。なお、MDL算出用の添加回収試験は、PCN混合標準物質及びサロゲート内標準物質をPUFに直接添加し、前処理して測定した。

表9 MQL及びMDL

	(pg/m <sup>3</sup> )	
	MDL	MQL
MoCN	0.038	0.098
DiCN	0.19	0.49
TrCN	0.47	1.2
TeCN	2.9	7.3
PeCN	0.69	1.8
HxCN	0.34	0.87
HpCN	0.049	0.13
OcCN	0.042	0.11

#### 4.3 近隣の環境濃度との比較

近隣の環境濃度との比較として、本市(夏季)の結果と2014年度の化学物質環境実態調査結果(環境省)<sup>4)</sup>を表10に示す。横浜市ではTrCN及びTeCNの濃度が高く、総PCNsに占める割合が約8割であり、本市の調査結果と類似していた。一方でMoCN及びDiCNの濃度は神奈川県及び横浜市が本市よりも高かった。TrCN及びTeCNは、本

市で夏季に高濃度であったため、本市及び横浜市を含めた広範囲において同様の傾向があることが推察されるが、調査年度が異なるため単純な比較はできない。また、高濃度となる傾向が夏季において定常的なものであるかどうかについても継続して調査をする必要がある。

表10 近隣の環境濃度との比較

	(pg/m <sup>3</sup> )					
	調査地点*					
	本市(夏季)			東京都	神奈川県	横浜市
	丘陵部	内陸部	臨海部			
総PCNs	660	775	464	150	130	1,600
MoCN	3.1	3.7	7.7	83	78	99
DiCN	7.9	6.1	10	28	26	43
TrCN	217	221	220	21	11	350
TeCN	394	503	200	18	15	1,000
PeCN	35	39	22	2.6	2.8	50
HxCN	3.1	2.3	2.6	0.32	0.51	0.74
HpCN	0.33	0.13	0.23	tr(0.03)	0.16	tr(0.03)
OcCN	0.35	0.28	0.18	<0.02	0.39	<0.02

\*東京都:東京都環境科学研究所(江東区)、神奈川県:神奈川県環境科学センター(平塚市)、横浜市:横浜市環境科学研究所(横浜市)  
調査日:2014年8月～9月

#### 4.4 TrCN及びTeCNの異性体の割合

本報告における環境濃度の大半を占めたTrCN及びTeCNについて、本分析法で定量した異性体とIUPAC No.

を表 11 に示した。異性体の同定及び定量は、環境試料のクロマトグラムにおけるピークの保持時間と、表 8 に示す PCN 混合標準液に含まれる対象物質のクロマトグラム及び文献のクロマトグラム<sup>3), 5)</sup>の保持時間を照合することにより行った。なお、ピークの分離が不完全である異性体は複数の異性体の合計値として定量している。各環境試料の夏季における異性体割合を図 6 に、冬季における異性体割合を図 7 に示す。

PCNs の異性体は、化学的合成起源として PCN 製剤（ハロワックス）では  $\alpha$  位置換体（1, 4, 5, 8 位）が多く、IUPAC No. において主に No. 21, No. 22, No. 24, No. 35, No. 38, No. 40, No. 43, No. 46 であり、廃棄物焼却由来では  $\beta$  位置換体（2, 3, 6, 7 位）が多く、主に No. 13, No. 14, No. 25, No. 27, No. 39 であるといわれている<sup>7), 8), 9)</sup>。

夏季の TrCN について、3 地点とも共通して No. 20/19/21/24/14 及び No. 22 の濃度割合が高かった。No. 20/19/21/24/14 は PCN 製剤由来の No. 21, No. 24 と廃棄物焼却由来の No. 14 が含まれている。また、No. 15, No. 16, No. 17, No. 25/26/13 の濃度割合は、臨海部が丘陵部と内陸部よりも高かった。夏季の TeCN について、No. 39/30/27 の濃度割合は、臨海部が丘陵部及び内陸部よりも高かった。

冬季では TrCN, TeCN いずれにおいても 3 地点とも類似した濃度割合を示した。冬季の TrCN の濃度割合は、3 地点とも No. 20/19/21/24/14 及び No. 22 が 9 割以上を占めた。冬季の TeCN の濃度割合は、No. 37/33/34, No. 43/28/36/45, No. 35/48, No. 38/40 で 7 割以上を占めた。

表 11 異性体と IUPAC No.

異性体	IUPAC No.	異性体	IUPAC No.
1,3,6/1,3,5/1,3,7/1,4,6/1,2,4-TrCN	20/19/21/24/14	1,4,6,7-TeCN	47
1,2,5-TrCN	15	1,3,5,8/1,2,3,5/1,2,5,6/1,3,6,8-TeCN	43/28/36/45
1,2,6-TrCN	16	1,2,6,7/1,2,3,7/1,2,3,4-TeCN	39/30/27
1,2,7-TrCN	17	1,2,4,5-TeCN	32
1,6,7/2,3,6/1,2,3-TrCN	25/26/13	1,2,4,8/2,3,6,7-TeCN	35/48
1,3,8/1,4,5-TrCN	22	1,2,5,8/1,2,6,8-TeCN	38/40
1,2,8-TrCN	18	1,4,5,8-TeCN	46
1,3,5,7-TeCN	42	1,2,3,8-TeCN	31
1,2,5,7/1,2,4,6/1,2,4,7-TeCN	37/33/34	1,2,7,8-TeCN	41

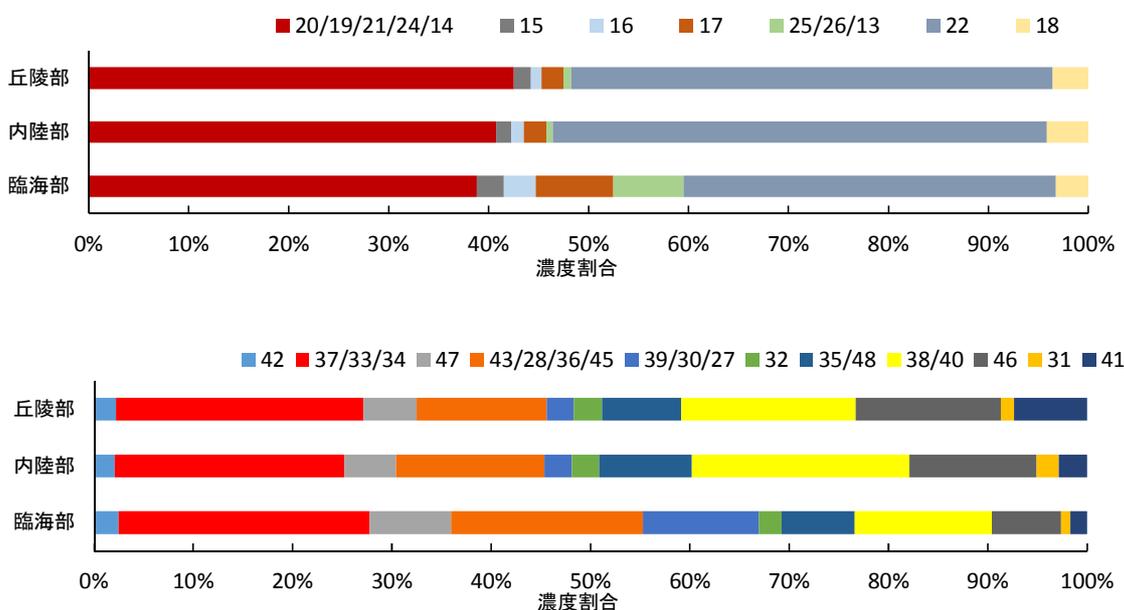


図 6 夏季における異性体の濃度割合（上段：TrCN、下段：TeCN）

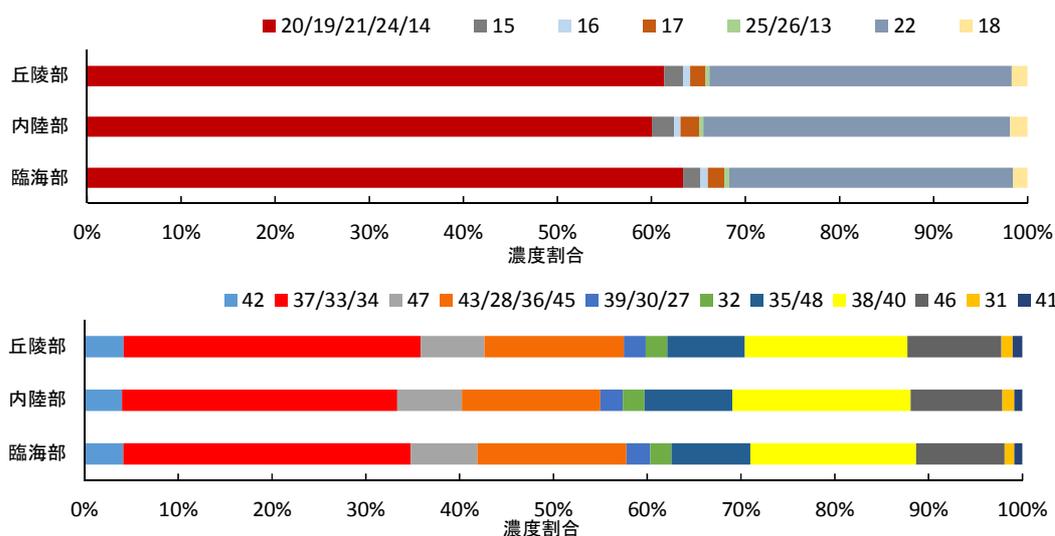


図7 冬季における異性体の濃度割合（上段：TrCN、下段：TeCN）

## 5 まとめ

PCNs について、市内の3つの地域における大気環境調査を実施した。その結果、夏季が冬季よりも高濃度となり、TrCN と TeCN の比率が高いことが分かった。また、TrCN と TeCN の異性体の濃度割合の傾向は、丘陵部及び内陸部と臨海部とで違いがみられた。今回の調査日数がわずか3日間であったことから、発生源を推定するにあたってはさらなるデータの蓄積が必要であるといえる。

## 6 今後の課題

### (1) 捕集効率の検証

今回の分析方法では、大気捕集後の捕集材 PUF にサロゲート内標準物質を添加し、前処理及び測定をしているため、PCNs の捕集効率を考慮していない。よって、大気捕集中も含めた回収率を確認するためには、QFF の表面にサロゲート内標準物質を添加後に大気捕集を開始する必要がある。また、MoCN 及び DiCN の回収率の確認及び補正は、塩素数が同数の  $^{13}\text{C}_{10}$  ラベル化体が市販されているので、サロゲート物質として使用することで可能である。

### (2) 低沸点成分の捕集効率の向上

MoCN 及び DiCN は低沸点であるため、試料捕集中に PUF を通過している可能性がある。(1)の検証の結果、回収率が低い場合には、平成26年度化学物質環境実態調査<sup>4)</sup>における捕集方法に倣い、捕集材として活性炭フェルトを追加することで回収率の向上が可能であると考えられる。

### (3) 異性体の分離の改善

今回のクリーンアップ方法は、妨害成分の除去、操作手順の簡素化を優先させたため、同族体の定量は問題なかったが、DiCN、TrCN、TeCN の一部の異性体の分離が不完全であった。中でも、TrCN で高濃度となった

No. 20/19/21/24/14 は、PCN 製剤由来の No. 24 と廃棄物焼却由来の No. 14 のピークの重なりがあったが、この両者を分離することができれば発生源の推定が進むといえる。平成26年度化学物質環境実態調査<sup>4)</sup>の分析方法を参考にし、クリーンアップの徹底化を図ることによって異性体の分離が向上することが期待できる。また、DiCN、TrCN の異性体の分離については、低塩化物の分離に優れている GC カラム (HT-8、SGE 社製) の使用によっても改善が期待できる<sup>5)</sup>。

## 文献

- 1) 環境省：平成28年度第1回 POPs 廃棄物適正処理推進に関する検討委員会配布資料(2016)
- 2) 中野武、沖典男、辻正彦、奥野年秀：廃棄物の焼却に伴う有機塩素化合物の生成、環境化学、Vol. 2、No. 4、833-844(1992)
- 3) 兵庫県立公害研究所：化学物質分析法開発調査報告書、280-296(1998)
- 4) 環境省：化学物質と環境 平成27年度版(平成26年度化学物質環境実態調査結果報告書)(2015)
- 5) 岡山環境保健センター：ポリ塩化ナフタレン(PCNs)及びポリ塩化ビフェニル(PCBs)の分析法、化学物質分析法開発調査報告書(2002)、48-171
- 6) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成27年度版)
- 7) 今川隆、山下信義：異性体組成の比較による底質中ポリ塩化ナフタレンの起源の推定、環境化学、Vol. 6、No. 4、495-501(1996)
- 8) 中野武、藤森一男、高石豊、梅田弘志：兵庫県立公害研究所研究報告、25、34-41(1993)
- 9) 野馬幸生、山本貴士、酒井伸一：廃棄物処理におけるポリ塩化ナフタレンの異性体組成、第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集、770-772(2006)