

## GC/MS を用いた環境中のイソプロピルナフタレン類およびメチルナフタレン類の測定

鈴木元治\* 松村千里 中野 武

### Measurement of Isopropyl naphthalenes and Methyl naphthalenes in the Environment by GC/MS

Motoharu SUZUKI\*, Chisato MATSUMURA and Takeshi NAKANO

*Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and  
Environmental Sciences, 3-1-27 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, 654-0037, Japan*

Homologues of Methyl naphthalenes (MeNs) and Isopropyl naphthalenes (IPNs) including Diisopropyl naphthalene (DIPN) in the environment were analyzed using originally developed GC/MS method. Homologue proportion of MeNs was almost same each other among the sediment, fish and air samples. Concentration levels of MeNs were lower than those in the previous surveys. In IPNs, DIPN was detected mainly in the environmental samples. From the survey of Ibo river, one of loading sources for DIPN was speculated to be the wastewater containing the ink of newspaper from paper recycling factory.

#### I はじめに

ジイソプロピルナフタレン (DIPN) は、PCB の代替品として、1973 年頃からインク溶剤や熱媒体など、様々な用途で使用されてきたが、難分解性かつ高蓄積性であることから<sup>1, 2)</sup>、健康や環境への影響が懸念されている。DIPN の環境調査は、1970 年後半に計 3 回行われており<sup>3)</sup>、一部の地域の底質及び魚類から DIPN の汚染が確認されている。DIPN の主な汚染源は古紙再生工場と言われているが、その調査例は少ない<sup>4, 5)</sup>。

PCB 代替品には、DIPN の他にもイソプロピルナフタレン (MIPN) 及びトリイソプロピルナフタレン (TIPN) が使用されている。DIPN を含めたこれらのイソプロピルナフタレン類 (IPN 類) は、芳香族炭化水素 (PAHs) の一種であり、それぞれの構造は Fig.1 に示すとおりである。TIPN は、DIPN と同様

に難分解性かつ高蓄積性であり、MIPN も同じような性質をもっている。しかしながら、これら IPN 類の環境中の動態はほとんど知られておらず、TIPN はその測定方法も報告されていないのが現状である。

一方、同じナフタレン系の PAHs のひとつに、メチルナフタレン類 (MeN 類) がある。MeN 類には、メチルナフタレン (MeN)、ジメチルナフタレン (DMeN) 及びトリメチルナフタレン (TMeN) があり、それぞれの構造は Fig.2 に示すとおりである。MeN 類もまた様々な用途で使用されている。しかし、MeN 類は石油類にも含まれており、それらの燃焼による大気拡散があるため、IPN 類とは環境中の動態が異なっていると考えられる。MeN 及び DMeN は、1985 年及び 1999 年に各地の水質、底質<sup>6)</sup> 及び大気<sup>7)</sup> から検出されており、定期的な環境調査が求められている。これらのことから、当センターでは 2006 年に環境水を対象とした DIPN の高感度の測定方法を開発した<sup>8)</sup>。そこで、開発した DIPN の測定方法を IPN 類および MeN 類に適用し、兵庫県における河川水、海水、底質、生物および大気中の IPN 類および MeN 類を調査した。また、IPN 類については、古紙再生工場による汚染状況を揖保川を対象に調査した。

安全科学部

\* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27  
兵庫県立健康環境科学研究所センター  
安全科学部 鈴木 元治

## II 方 法

### 1. 試薬

MIPN, DIPN 及び TIPN の標準液は, それぞれ工業用の原液をヘキサン溶媒に希釈して作成した. MeN, DMeN 及び TMeN の標準液は, 東京化成より購入した異性体別の標準液をそれぞれヘキサンにより希釈し, 混合して用いた. ただし, TMeN は入手可能であった 1,4,5-TMeN, 2,3,5-TMeN 及び 2,4,5-TMeN のみを用いた. ヘキサン及びアセトンは, 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮), 塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用, 硫酸 (>95%) は試薬特級をそれぞれ和光純薬より購入した. 精製水は, 純水装置 Elix の純水 (>3MQ・cm) (Millipore 社) をヘキサン振とうにより精製したものをを用いた.

### 2. 試料の採取

調査対象は, 河川水, 海水, 大気, 底質, 生物および市販の新聞紙とした. 試料を採取した地点を Fig.3 に示す. 河川水試料として, 2006 年 5 月に揖保川の 3 つの地点 (地点 A, 地点 B 及び地点 C) から河川水 1 L を採取した. 地点 A は, 揖保川の河口から約 10km 上流にある. 地点 B は, 古紙再生工場からの排水がある排水路にあり, この排水路は地点 A の約 2km 下流で揖保川と合流している. 地点 C は, その合流地点から約 1.5km 下流にある. 海水試料として, 2005 年 10 月に姫路沖から海水 1 L を採取した.

底質試料として, 2006 年 3 月に揖保川の地点 A (底質 A) と地点 A から約 6km 下流の地点 D (底質 D) から底質を採取し, それぞれ湿泥 20g を試料とした. 生物試料として, 数年前に姫路沖より採取して冷凍保存していた数匹のスズキの身を混合し, 20g を試料とした. 大気試料として, 2006 年 4 月に当センターの建物内及び屋上の大気をエアポンプにより約 3 日間, 計 13.0 ~ 15.3m<sup>3</sup> 吸引し, 固相吸着カートリッジ PS-Air に対象物質を吸着させた. PS-Air は, あらかじめアセトンでよく洗浄後, 真空乾燥させた後に用いた.

また, 新聞紙については市販されて数日経過した新聞紙の 1 面の 1/8 (1.2g) を細かく切断して試料とした.

### 3. 試料の前処理

河川水及び海水については別報<sup>8)</sup>に従った. 底質, 生物及び新聞紙は, 剣持ら<sup>9)</sup>を参考にして, KOH/

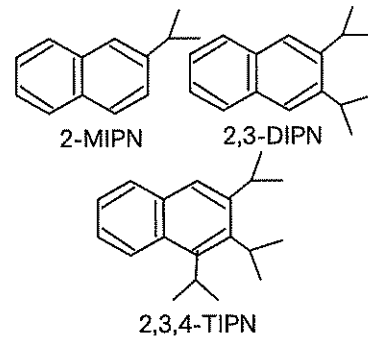


Fig.1 Constitutional formula of IPNs (MIPN, DIPN and TIPN) .

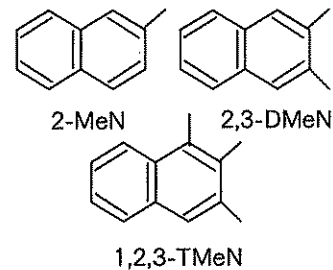


Fig.2 Constitutional formula of MeNs (MeN, DMeN and TMeN) .

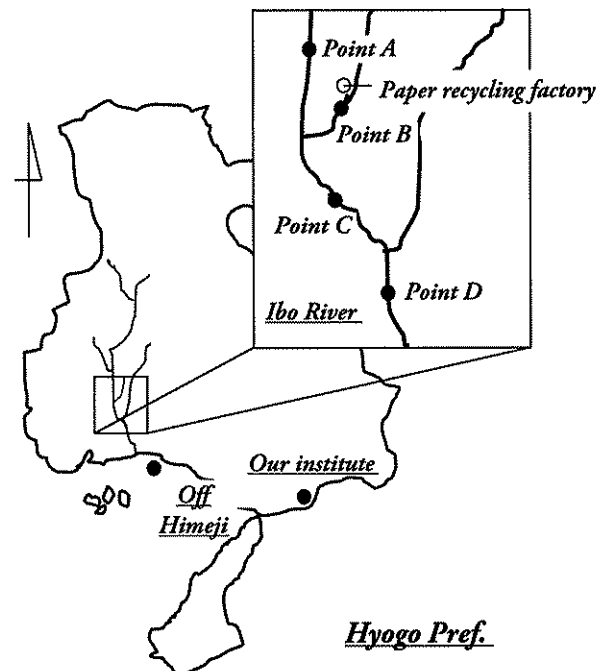


Fig.3 Map of sampling points.

MeOHにより約12時間アルカリ分解した。分解中は、試料を入れたコニカルピーカーをアルミ箔により遮光した。抽出液をヘキサンに転溶し濃縮後、5%含水シリカゲルによりクリーンアップを行った。大気試料は、PS-Airからジクロロメタン10 mLにより抽出した。

#### 4. GC/MSの測定条件

ガスクロマトグラフ (GC) には HP5890 (Agilent 社), 質量分析器 (MS) には JMS-AMII150 (JEOL 社) を用いた。カラムは, Supelcowax-10 (0.32mm × 30m, 0.25 $\mu$ m; Supelco 社) を用いた。GC/MS の測定条件は別報<sup>8)</sup>に従った。定量は, それぞれ全ての異性体の合計面積と内標準 (HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>) の面積の比から求めた。MIPN, DIPN 及び TIPN, MeN, DMeN 及び TMeN の定量イオンをそれぞれ m/z 170, 212, 256, 142, 156 及び 170 とした。

### III 結果及び考察

#### 1. IPN 類および MeN 類の異性体ピークの同定

IPN 類及び MeN 類の混合標準液のクロマトグラムを Fig.4 に示す。MeN, DMeN 及び TMeN の異性体は, 購入した異性体別の標準をそれぞれ測定することにより同定した。DIPN の異性体は別報<sup>8)</sup>を参考に同定した。MIPN 及び TIPN については, それぞれ 2 つ及び 6 つの異性体ピークを確認した。TIPN の異性体は同定することが出来なかったが, MIPN の異性体は Brzozowski ら<sup>10)</sup>を参考に同定した。それぞれ, 同定した異性体は図に示したとおりである。

#### 2. 環境試料中の IPN 類及び MeN 類

各試料の測定結果を Table1 に示す。なお, 環境水中の MeN 類は測定していない。環境水は, SS の濃度によって測定値がばらつくことが予想された。そのため, 測定は同じ地点につき 2~3 回行ったが, 値がよく一致したため, ここではその平均値を示した。水試料中の DIPN 以外の測定については, 精度の検討を十分に行っていないため, 測定結果をオーダーレベルで示すこととした。

IPN 類では, DIPN はすべての試料から検出されたが, MIPN はすべての試料から不検出であり, TIPN は底質 A から 100ng/g, 生物 (スズキ) から 0.1ng/g のオーダーで検出されただけであった。

揖保川水中の DIPN は, 地点 A からは trace レベル, 地点 B からは 110ng/L, 地点 C からは 1.8ng/L 検出

された。また, 揖保川の河口に近い姫路沖の海水中の DIPN は trace レベルであった。地点 B は揖保川に合流する古紙再生工場の排水路にある。更に, 別に測定した新聞紙からは DIPN のみが 100ng/g のオーダーで検出された。これらのことから, 古紙として回収された新聞紙中の DIPN が古紙再生工場からの排水によって排出され, 揖保川の汚染源のひとつとなっていることが推察された。

一方, 揖保川の底質からは, 底質 D だけでなく底質 A から DIPN が 1ng/g のオーダーで検出された。古紙再生工場の上流に位置する地点 A の底質からも DIPN が検出された原因は不明である。姫路沖の生物試料 (スズキ) からは, DIPN が 1ng/g のオーダーで検出された。底質及び生物試料中の DIPN の濃度レベルは, 過去の全国調査<sup>3)</sup>と同程度であった。

当センターの建物内及び屋上で測定した大気試料からは, DIPN がそれぞれ 10 ng/m<sup>3</sup> 及び 1 ng/m<sup>3</sup> のオーダーで検出された。建物内の濃度が屋上に比べて高かった理由として, DIPN がインクジェットプリンタなどのインク溶剤に使用されている<sup>11,12)</sup>ことから, インク由来の DIPN が飛散している可能性が示唆された。

MeN 類は底質及び生物試料から 0.1 ng/g のオーダーで検出された。大気試料からは, MeN および DMeN が 10 ng/m<sup>3</sup> のオーダーで検出され, TMeN は屋内のみで 0.1 ng/m<sup>3</sup> と低く, いずれも DIPN と同様に屋上に比べて建物内の濃度の方が高かった。底質及び大気中から検出された MeN 及び DMeN の濃度は, 1985 年及び 1998 年の全国調査結果<sup>6,7)</sup>と比べて低い濃度レベルであった。1998 年の当センターにおける大気中の MeN 及び DMeN の濃度 (各異性体の中央値の合計) は, それぞれ 420 ng/m<sup>3</sup> 及び 139 ng/m<sup>3</sup> であり, 当時より濃度レベルが減少していることが確認された。

試料中の MeN 類及び IPN 類のそれぞれの存在割合を Fig.5 に示す。底質, 生物, 大気中の MeN 類については, MeN と DMeN の割合が高く傾向が類似していた。一方, IPN 類については, TIPN の割合が高かった地点 A の底質を除き, ほとんどの試料では DIPN が主成分であった。

IPN 類および MeN 類の現在の汚染レベルはすぐに健康被害を生じる程度ではなかった。しかし, これらの使用量が日本では毎年数百トンあり, IPN 類の性質が難分解性や高蓄積性であることや MeN の広範囲な汚染状況を考えると, 今後も定期的な環境調査が必要と考えられる。

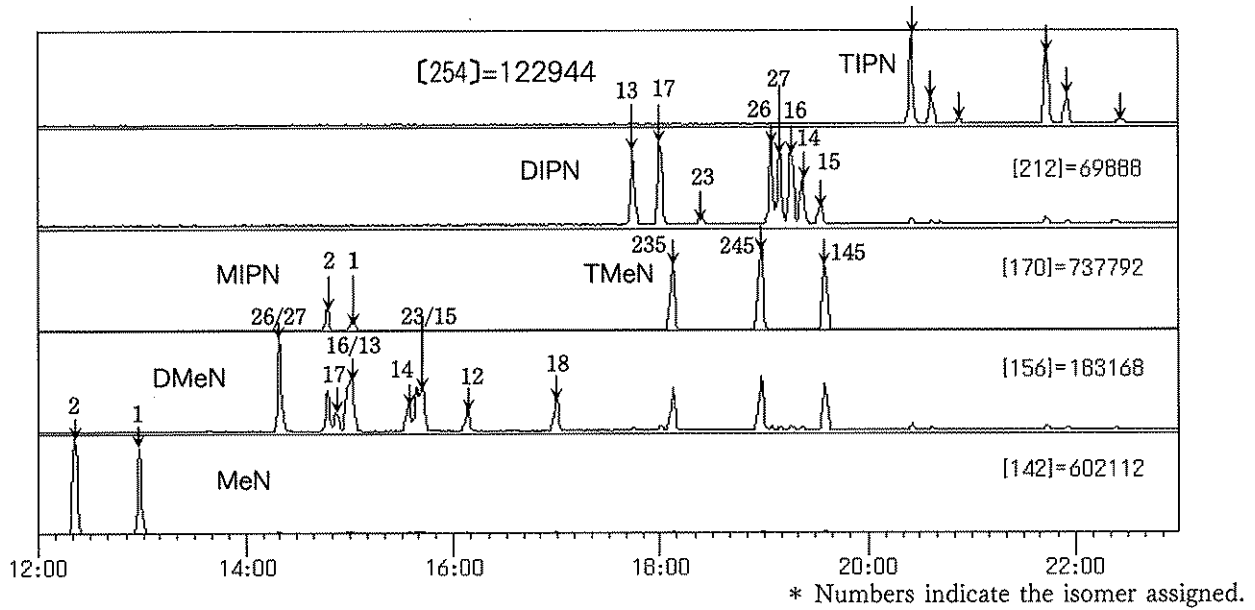


Fig.4 GC/MS chromatogram for standard mixture of IPNs and MeNs

Table 1 Concentration of IPNs and MeNs in several samples.

sample		concentration						
media	sampling point	Isopropyl-naphthalenes			Methylnaphthalenes			unit
		MIPN	DIPN	TIPN	MeN	DMeN	TMeN	
River water	Ibo river A	N.D.	trace	N.D.	-	-	-	ng/L
	B	N.D.	110	N.D.	-	-	-	ng/L
	C	N.D.	1.8	N.D.	-	-	-	ng/L
Sea water	Off Himeji	N.D.	trace	N.D.	-	-	-	ng/L
Sediment	Ibo river A	N.D.	1*	100*	0.1*	0.1*	0.1*	ng/g
	D	N.D.	1*	N.D.	0.1*	0.1*	0.1*	ng/g
Fish(sea bass)	Off Himeji	N.D.	1*	0.1*	0.1*	0.1*	0.1*	ng/g
Air	indoor	N.D.	10*	N.D.	10*	10*	0.1*	ng/m <sup>3</sup>
	the roof of institute	N.D.	1*	N.D.	10*	10*	N.D.	ng/m <sup>3</sup>
Newspaper	-	N.D.	100*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	ng/g

\*order of magnitude

3. 検出された IPN 類及び MeN 類の異性体パターン  
 検出された TIPN および MeN 類の異性体パターンは、すべての試料で標準混合液と同様であった。一方、DIPN は試料によって異性体パターンが異なっていた。

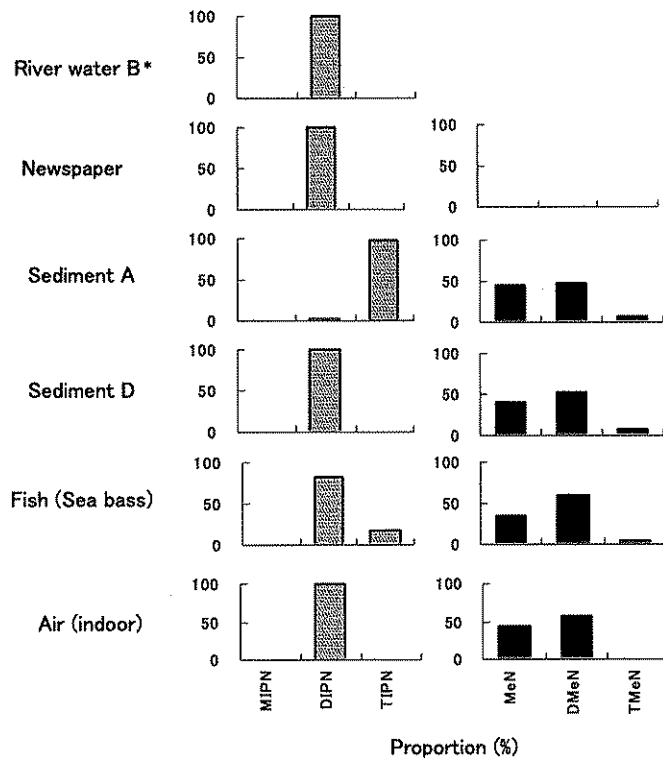
各試料から検出された DIPN のクロマトグラムを Fig.6 に示す。各試料からは 8 つの DIPN の異性体が確認できた。河川水、大気、底質 D および新聞紙中の DIPN の異性体パターンは標準試料として用いた工業用の原液と類似していた。一方、底質 A および生物試料(スズキ)の異性体パターンは、他の試料と異なっていた。底質 A は相対的に 1,3, 1,7-DIPN が少なく、生物試料は相対的に 1,7, 2,6 及び 2,7-DIPN が少なかった。その原因については、次の 2 つが考えられる。

1 つは、汚染源の違いである。DIPN は、製造方法

によって異性体の構成比が変化する<sup>13)</sup>。地点 A は、古紙再生工場の上流に位置していたため、汚染源が異なっていたことが考えられる。

2 つは、保存及び前処理における変化である。底質および生物試料は、他の試料の保管が数日であったのに比べて数ヶ月～数年と保管期間が長かった。更にこれらの試料は前処理過程が長いいため、保存及び前処理の過程でなんらかの変質が生じたことが考えられる。また、生物体内や微生物の代謝による DIPN 異性体の組成の変化が考えられるが、ラット体内では異性体の分解は同程度<sup>14)</sup>との報告があることを考慮すれば、その可能性は低い。

以上のような 2 つの原因が考えられるが、DIPN の異性体の組成についてはまだ十分に研究されておらず、本研究においても底質及び生物試料の測定数が少ないため、今後データを蓄積して原因を解明することが必要である。



\* MeNs were not analyzed.

Fig.5 Proportions of IPNs and MeNs in several samples.

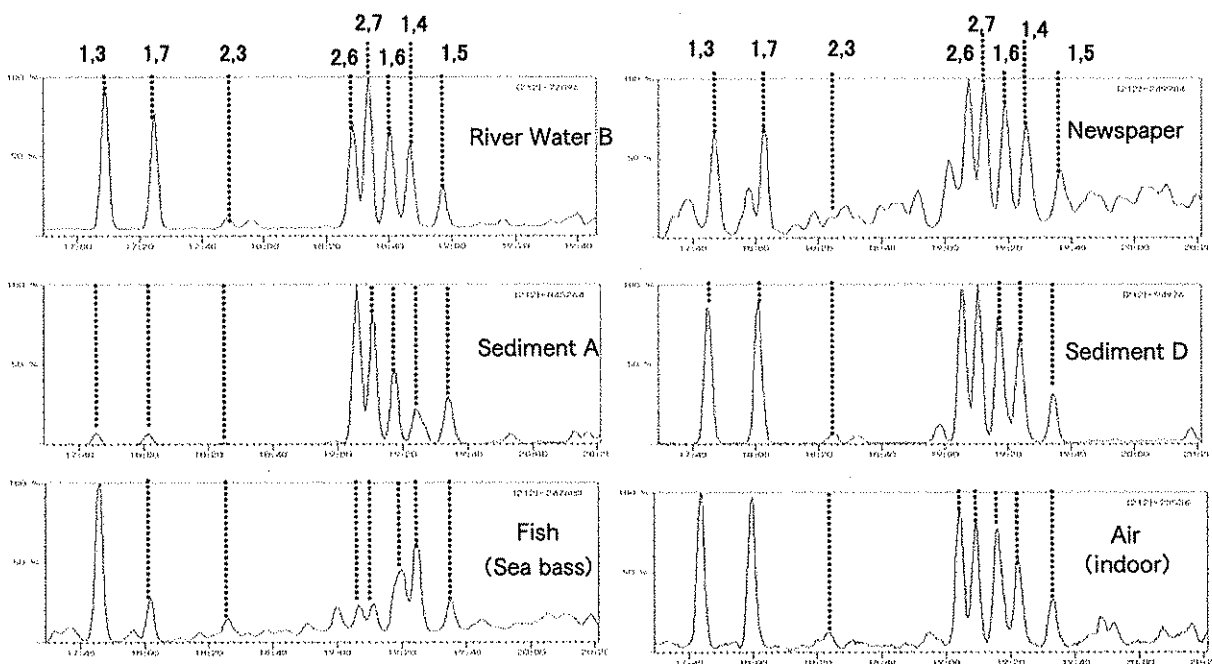


Fig.6 DIPN chromatograms for several samples.

## IV まとめ

開発した高感度のDIPN測定方法を用いて、環境中のIPN類およびMeN類を調査した。その結果、IPN類では、MIPNはすべて不検出であった。DIPNは、環境水、底質、生物および大気中から検出され、兵庫県下におけるDIPNの広範囲な汚染が確認された。更に、新聞紙及び古紙再生工場の排水からDIPNが多く検出されたことから、これらがDIPNの汚染源となっていることが推察された。TIPNは、一部の底質から多く検出されたが、その原因は不明であった。

MeN類では、底質、生物（スズキ）及び大気中のMeN、DMeN及びTMeNの検出傾向が類似し、その濃度レベルは過去の調査よりも低かった。

## 謝 辞

本研究にあたり、試料の採取にご協力を頂きました西播磨県民局環境課の関係者の方々に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 羽賀孝英, 尾崎邦雄: 化学物質の水中における微生物分解性試験. 新潟県公害研究所研究報告, 9, 50-53 (1984)
- 2) 通産省化学品安全課監修, 化学品検査協会編, 化審法の既存化学物質安全性点検データ集, 日本化学物質安全・情報センター (1992)
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課監修, 化学物質と環境 (1980)
- 4) 羽賀孝英, 尾崎邦雄, 富永泰子: 新潟理化学, 10, 43 (1984)
- 5) Hamm, U., Bobek, B., Goettsching, L.: Material Balancing of Undesirable Organic Substances in Recovered Paper Processing. *Rev ATIP*, Vol.56, 4, 18, 24-26, 28-30 (2002)
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課監修, 化学物質と環境 (1985)
- 7) 環境庁環境保健部環境安全課監修, 化学物質と環境 (1999)
- 8) 鈴木元治, 松村千里, 中野武: GC/MSを用いたジイソプロピルナフタレンの高感度測定法の開発. 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要第3号, (2006) (投稿中)
- 9) 平成9年度 化学物質分析法開発調査報告書, 環境庁環境保健部環境安全課, 176 (1998)
- 10) Brzozowski, R.: Shape-selectivity in diisopropylnaphthalene synthesis or analytical error? *Appl Catal A Gen.*, Vol.272, 1/2 215-218 (2004)
- 11) Canon KK, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 82 03 872 (1982); C.A., 96 (1982) 201403q
- 12) Fuji Photo Film Co., Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 58 111 050 (1984); C.A., 100 (1984) 200907w.
- 13) Brzozowski, R., Skupinski, W., Jamroz, H., M., Skarzynski, M., Otwinowska, H.: Isolation and identification of diisopropylnaphthalene isomers in the alkylation products of naphthalene. *Journal of Chromatography A*, 946 (2002).
- 14) Hasegawa, H., Sato, M., Tsuruta, H.: A toxicological study of di-idopropylnaphthalenes (KMC) and 1-phenyl-1-xylyl-ethanes (SAS). I. Distribution and disappearance of KMC and SAS in rats. *Ind Health.*, Vol. 20, 3, 237-246 (1982)