

## 環境試料の有機微量分析技術

### Analysis of Organic Compounds in Environmental Samples at the Level of $10^{-9}$ (ppb) or $10^{-6}$ (ppm)

伊藤 寿美 ITO Kazumi JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 京浜事業所分析グループ 主査(課長)  
佐々木晃一 SASAKI Koichi JFE テクノリサーチ 環境技術事業部 環境調査部 主査(課長)  
伊藤 哲也 ITO Tetsuya JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 京浜事業所分析グループ

#### 要旨

高い分析精度が求められる環境試料中有機微量成分の分析に関し、3分野について報告する。(1) 室内環境の分野では、室内環境汚染物質である揮発性有機化合物 (VOCs) およびアルデヒド類についてサンプリング技術も含めた分析法を報告する。(2) 内分泌かく乱化学物質の分野では、分解過程において内分泌かく乱作用を呈する物質を生成するアルキルフェノールエトキシレートの液体クロマトグラフ/質量分析装置を用いた分析法を報告する。この方法により精度の高い定量分析が可能となった。(3) 遺棄化学兵器に由来する化学剤の分野では、有機ヒ素化合物およびその分解物も含めて一括分析が可能な誘導体化-ガスクロマトグラフ/質量分析法を確立したので報告する。

#### Abstract:

Analyses of organic compounds in environmental samples at the level of  $10^{-9}$  (ppb) or  $10^{-6}$  (ppm) are reported in three fields. Firstly, analytical methods of volatile organic compounds (VOCs) and aldehydes in indoor environment are described. These methods including rapid and convenient sampling technique are applicable to the determinations of these compounds that diffuse from car components, and to research and development of such components or materials. Secondly, an analytical method of endocrine disrupters in liquid chromatography-mass spectrometry is described. This method employs nonionic surfactants, nonylphenol ethoxylates (NP $n$ EO) and octylphenol ethoxylates (OP $n$ EO) which are degraded to endocrine active substances, nonylphenol or octylphenol. Accurate quantitative analysis of individual NP $n$ EO ( $n = 1-15$ ) and OP $n$ EO ( $n = 1-9$ ) has been achieved. An analytical method of chemical warfare agents is finally described. Simultaneous analysis of arsenic-containing organic compounds with gas chromatograph-mass spectrometer after derivatization has been established.

#### 1. はじめに

21世紀に入り、化学物質による地球温暖化、オゾン層破壊、生態系の汚染など、環境問題はますます重要課題となってきた。我が国でも厚生労働省、環境省、経済産業省、国土交通省などが中心となって環境リスクに対する取り組みが強化されてきており、多くの環境汚染の原因となる物質および環境汚染に起因する物質が規制の対象となっている。また法律の規制対象ではないが、環境汚染の可能性があると考えられている物質も多数存在する<sup>1)</sup>。

環境試料中に含まれる有機化学物質の分析は毒性、寿命、環境動態などを正確に把握する必要性から、 $10^{-9}$ ~ $10^{-6}$ 濃度レベルでの検出・定量が求められており、極微量~微量

分析に分類される。このため前処理やブランク低減なども含めた高精度の分析技術が要求され、一般的にガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GC/MS)、液体クロマトグラフ/質量分析装置 (LC/MS) などが使用される。本論文では、JFE テクノリサーチとして実績のある有機微量分析技術の中から、室内環境汚染物質、内分泌かく乱化学物質 (いわゆる環境ホルモン) および遺棄化学兵器に由来する化学剤の分析に焦点を当てて報告する。

#### 2. 室内環境汚染物質の分析技術

##### 2.1 室内環境汚染物質

近年、建造物などの高気密・高断熱化が進み居住環境の換気が減少する一方で、多種多様な化学物質を放散する建

築部材、家具、生活用品、電化製品、車用部材などの使用により、住宅、オフィスビル、公共施設、車両などにおいて化学物質による室内環境汚染が指摘されている。それとともに室内の化学物質による汚染に起因すると考えられる化学物質過敏症、シックハウス症候群、シックスクール症候群などの症状を訴える人が増加しており社会問題となっている<sup>2-5)</sup>。

室内環境汚染物質にはアルデヒド類、揮発性有機化合物、フタル酸エステル類、有機リン系化合物といった物質があげられており、厚生労働省では健康保護の観点から、室内空气中化学物質の濃度指針値および評価法の策定を優先順位を付けて進めている<sup>6, 7)</sup> (Table 1)。また各種試験研究機関による住宅、学校、車内などにおける室内環境汚染物質の実測調査例も多数報告され、徐々に発生原因やその動態が明らかになってきている<sup>8-20)</sup>。

化学物質による室内環境汚染を防ぐには発生源対策が重要であり、室内環境汚染物質の放散を極力抑えたあるいは放散しない部材の開発もその一つである。建材・施工材からの汚染化学物質の放散量を測定する方法が JIS A 1901 で規定されている。これは小型チャンバー法と呼ばれ、精度や再現性がより高くなるように物質伝達率の概念を採用している<sup>4, 21)</sup>。一方で小形チャンバーを含む一連の専用サンプリング装置および設置スペースが必要となるなど、使用していく上でコストあるいは時間的な制約が大きい。そこで、JFE テクノリサーチでは簡便で再現性のある部材評価法として、小型チャンバーに代わる簡易サンプリング法を

Table 1 The indoor air quality guideline of the Ministry of Health, Labour and Welfare

Compounds	Indoor air quality guideline	
	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	(ppm)
Formaldehyde	100	0.08
Toluene	260	0.07
Xylene	870	0.20
p-Dichlorobenzene	240	0.04
Ethylbenzene	3 800	0.88
Styrene	220	0.05
Chlorpyrifos	1	0.000 07
Chlorpyrifos (for children)	0.1	0.000 007
Di-n-butyl phthalate	220	0.02
Tetradecane	330	0.04
Di-2-ethylhexyl phthalate	120	0.007 6
Diazinon	0.29	0.000 02
Acetaldehyde	48	0.03
Fenobucarb	33	0.003 8
Total volatile organic compounds (TVOC)	400 (Provisional)	-

TVOC: All peaks detected from n-hexane to n-hexadecane. Concentration of TVOC is calculated by converting into that of toluene.

検討した。本章ではこのサンプリング方法を用いた車用部品、部品材料から放散されるアルデヒド類、揮発性有機化合物の分析法について報告する。

## 2.2 室内環境汚染物質分析法

### 2.2.1 分析対象物質

分析対象物質および目標定量下限値を Table 2 に示す。目標定量下限値は厚生労働省の濃度指針値を考慮して設定した。アルデヒド類は関東化学(株)製大気汚染物質測定用アルデヒド類混合標準原液を、揮発性有機化合物は Sigma-Aldrich Co., SUPELCO 製室内大気分析用標準物質 (52 成分) を用いた。

### 2.2.2 サンプリング

ブランク低減処理を行ったサンプリング用バッグに試験体を密封後、純窒素ガスで内部の空気を置換し、排気した。その後一定量の純窒素ガスをサンプリング用バッグに封入し、所定温度に設定した恒温槽に投入し放置した。所定時間後、サンプリング用バッグ内のガスを 2 種類の吸着管を用いてサンプリングを行った。吸引量は積算流量計内蔵型ポンプを用いて正確に設定した。Table 3 にサンプリング条件を、Fig. 1 にサンプリング装置図を示す。

### 2.2.3 測定条件

アルデヒド類は試料ガス捕集後の 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 吸着管をアセトニトリルで溶出し、得られたアルデヒド誘導体を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により測定した。揮発性有機化合物は試料ガスを Sigma-Aldrich Co., SUPELCO 製 Tenax-TA 吸着管に捕集後、加熱脱着-GC/MS 法により測定した。Table 4 に測定条件を示す。

### 2.2.4 分析精度

最低濃度の検量線用標準液を 5 回繰り返し測定し、得られた測定値から標準偏差を求め、HPLC, GC/MS 装置の定量下限値を算出した。同様にブランク試料を 5 回繰り返し測定し、分析法の定量下限値を算出した。アルデヒド類、

Table 2 Analyte

Group	Compounds	Analysis method	Quantification limit ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Aldehyds	Formaldehyde	Cartridge collection HPLC (UV)*	40
	Acetaldehyde		40
Volatile organic compounds	Toluene	Sorbent adsorption Thermal desorption-GC/MS**	10
	Xylene		10
	Ethylbenzene		10
	Styrene		10
	Tetradecane		10
	TVOC		-

\* High performance liquid chromatography (UV detector)

\*\* Gas chromatography/Mass spectrometry

Table 3 Sampling conditions

(a) For aldehyds	
Sorbent	DNPH Cartridge
Flow rate	800 ml/min
Sampling volume	2l
(b) For volatile organic compounds	
Sorbent	Tenax-TA*
Flow rate	400 ml/min
Sampling volume	1l

DNPH: 2,4-Dinitrophenylhydrazine  
\* Sigma-Aldrich Co., SUPELCO

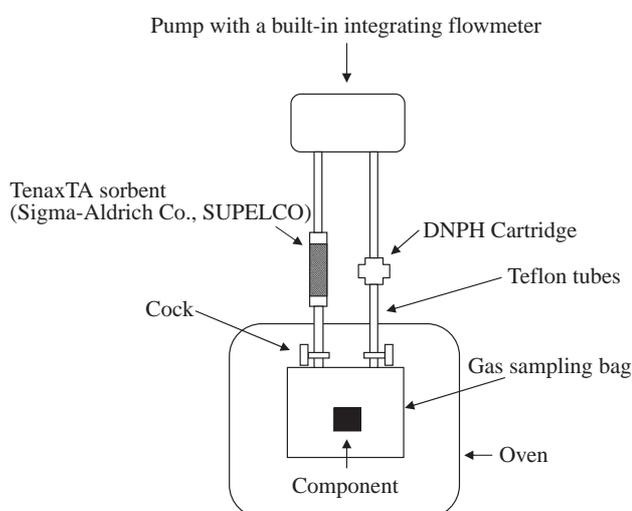


Fig.1 Sampling equipment of volatile organic compounds

Table 4 HPLC and GC/MS conditions

(a) For aldehyds analysis	
Instrument	LC-10ATvp/SPD-10Avp*
Column	STR-ODS-II 150 mm × 4.6 mm(I.D.)**
Oven temperature	40°C
Mobile phase	CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O
Flow rate	1 ml/min
UV wavelength	360 nm
(b) For volatile organic compounds analysis	
Thermal desorption equipment	TurboMatrixATD***
Instrument	GCMS-QP5050A*
Column	J&W Scientific DB-5 60 m × 0.32 mm (I.D.)****
Oven temperature	50°C→280°C (2 steps heating)
Carrier gas	He
Flow rate	1 ml/min
Ionization	EI
Detective mode	SCAN

\* Shimadzu Corp.  
\*\* Shinwa Chemical Industries, Ltd.  
\*\*\* PerkinElmer Japan Co., Ltd.  
\*\*\*\* Agilent Technologies, Inc.

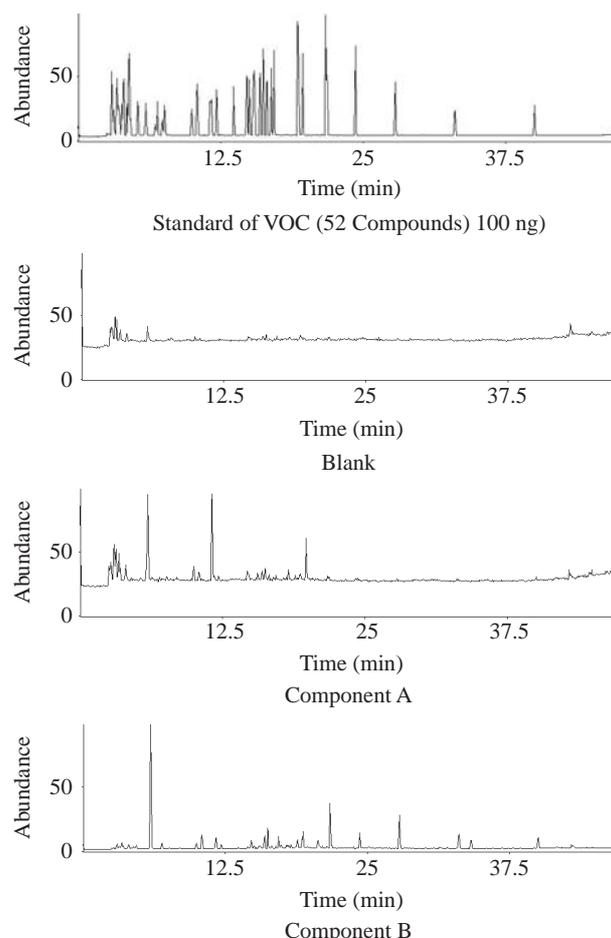


Fig.2 GC/MS total-ion chromatograms of standard of VOC, blank, component A, and component B

揮発性有機化合物いずれも算出した定量下限値は目標値を満足しており、また環境中からの汚染も低く抑えられていることから、本分析法に問題がないことを確認した。次に自動車用部材 2 種類 (A 材, B 材) を使用して分析を行った。ブランクはアルデヒド類, 揮発性有機化合物とも定量下限値以下であった。アルデヒド類については, B 材からホルムアルデヒドが定量下限値の 25 倍以上の濃度で検出され, アセトアルデヒドは定量下限値以下であった。A 材はいずれも定量下限値以下であった。揮発性有機化合物については A 材は, トルエンおよびスチレンが若干高い値を示したが, 全体的に揮発性有機化合物の放散量は低い値となった。B 材はトルエン, キシレン, テトラデカンが高い濃度で検出され, 総揮発性有機化合物量 (TVOC) についても A 材と比較して約 20 倍の値を示した。揮発性有機化合物の標準品, ブランク, 部材の GC/MS トータルイオンクロマトグラムを Fig. 2 に示す。以上の結果より本分析法は実材料を用いても定量分析が可能であることが確認された。

### 2.3 まとめ

本章で述べた室内環境汚染物質簡易サンプリング分析法は, 車用部品および部品材料のみならず建築用部材などの

迅速な部材性能評価を可能とし、部材開発やクレーム対応の一助となると考える。

### 3. 内分泌かく乱化学物質の分析技術

#### 3.1 内分泌かく乱化学物質

内分泌かく乱化学物質は内分泌系に影響を及ぼすことにより、生体に障害や有害な影響を引き起こす外因性の化学物質と言われるものである<sup>22)</sup>。内分泌かく乱化学物質問題についての基本的な考え方並びに今後の対応方針を示した「環境ホルモン戦略計画 SPEED'98」が環境庁から1998年5月に発表され、「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」として67物質がリストアップされた<sup>23)</sup>。この趣意書は2000年11月および2005年3月<sup>22)</sup>に見直しが実施されている。

内分泌かく乱作用が疑われる化学物質は生体系への影響が未解明な部分が多く、毒性や汚染状況を把握するために低濃度レベルの分析が求められている。非イオン界面活性剤の一種であるアルキルフェノールエトキシレート( $AP_nEO$  ( $n$ はエトキシ鎖の数))はアルキル基の炭素数が9のノニルフェノールエトキシレート( $NP_nEO$ )が生産量の約80%を、残りの大部分を炭素数8のオクチルフェノールエトキシレート( $OP_nEO$ )が占める。 $NP_nEO$ は下水処理場での処理や河川での生物作用などによりエトキシ鎖が切断されて、 $NP_2EO$ 、 $NP_1EO$ 、ノニルフェノールといった分解生成物や、エトキシ鎖の末端が酸化されて生じるノニルフェノキシカルボン酸( $NP_nEC$ )が生じることが知られている<sup>24-34)</sup>。また、 $OP_nEO$ も $NP_nEO$ と同様の分解経路が報告されている<sup>32,35)</sup>。これら分解生成物の中でノニルフェノールおよびオクチルフェノールは前記67物質の中に含まれ、内分泌かく乱作用も指摘されている<sup>36,37)</sup>。 $NP_nEO$ および $OP_nEO$ の環境動態を把握するためにはエトキシ鎖の数(以下、 $n$ 数)の異なる $NP_nEO$ および $OP_nEO$ を個別に定

量分析する必要がある。本章では、 $NP_nEO$  および  $OP_nEO$  の LC/MS を用いた分析技術について報告する。

#### 3.2 アルキルフェノールエトキシレート分析法

##### 3.2.1 分析対象物質

**Table 5** に分析対象物質および目標検出下限値を示す。 $NP_nEO$  は、 $n = 1 \sim 15$ 、 $OP_nEO$  は  $n = 1 \sim 9$  を分析対象物質とし、林純薬工業(株)製の混合標準溶液を使用した。

##### 3.2.2 前処理

**Fig. 3** に分析操作手順を示す。試料水 500 ml をあらかじめコンディショニングを行った固相抽出カートリッジ(Sigma-Aldrich Co., SUPELCO 製 ENVI-Carb)に通水した。分析対象物質を吸着した固相抽出カートリッジは精製水およびメタノールで洗浄後、ジクロロメタン/メタノールで

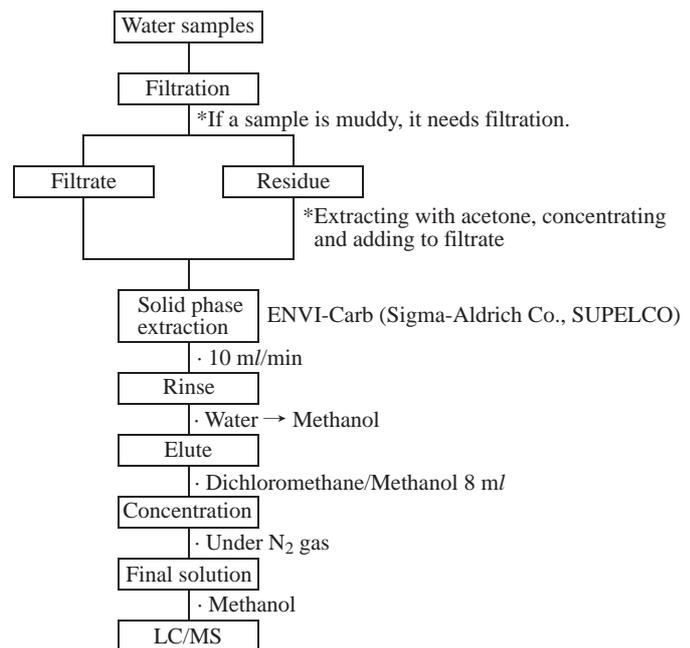


Fig. 3 The analytical procedure for  $NP_nEO$  and  $OP_nEO$

Table 5 Analyte

Compounds	Code	Chemical structure	Detection limit ( $\mu g/l$ )
Nonylphenol ethoxylates ( $n = 1-15$ )	$NP_nEO$ ( $n = 1-15$ )		0.1 (Each compound)
Octylphenol ethoxylates ( $n = 1-9$ )	$OP_nEO$ ( $n = 1-9$ )		0.1 (Each compound)

R: An alkyl group (Usually branched)  
m: Number of the ethoxy chain

Table 6 LC/MS conditions

(a) For NP<sub>n</sub>EO (*n* = 1–4) and OP<sub>n</sub>EO (*n* = 1–4)

Instrument	Waters alliance 2690/Micromas ZMD 2000*
Column	Shodex MSpak GF-310 2D 150 mm × 2.0 mm(I.D.)**
Oven temp.	50°C
Injection volume	5 μl
Mobile phase	20%B-(35 min)-95%B
	A: 0.1 mM CH <sub>3</sub> COONa B: CH <sub>3</sub> OH
Flow rate	0.1 ml/min
Ionization	ESI (Positive)
Detective Mode	SIM

(b) For NP<sub>n</sub>EO (*n* = 5–15) and OP<sub>n</sub>EO (*n* = 5–9)

Instrument	Waters alliance 2690/Micromas ZMD 2000*
Column	Shodex MSpak GF-310 2D 150 mm × 2.0 mm(I.D.)**
Oven temp.	40°C
Injection volume	5 μl
Mobile phase	10%B-(35 min)-95%B
	A: 0.1 mM CH <sub>3</sub> COONa B: CH <sub>3</sub> CN
Flow rate	0.2 ml/min
Ionization	ESI (Positive)
Detective mode	SIM

\* Waters Corp.

\*\* Showa Denko K.K.

溶出し、窒素雰囲気下で濃縮後、メタノールで定容してLC/MS測定溶液とした。試料水に懸濁物質が多く認められる時は固相抽出前にガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、懸濁物質はアセトンで数回抽出して濃縮した後ろ液に加える。

### 3.2.3 LC/MS 測定

検量線は各 *n* 数ごとに 0.05~2.5 ng の範囲で作成した。測定条件は、*n* 数によりイオン強度に差があるため、低分子量化合物 NP<sub>n</sub>EO (*n* = 1~4), OP<sub>n</sub>EO (*n* = 1~4) と、高分子量化合物 NP<sub>n</sub>EO (*n* = 5~15), OP<sub>n</sub>EO (*n* = 5~9) に分けて設定した。測定条件を **Table 6** に示す。NP<sub>n</sub>EO および OP<sub>n</sub>EO とも各 *n* 数ごとに良好な直線性が得られた。また LC による分離も良好であり、S/N 比の高いピークが得られた。**Fig. 4** に標準品 0.5 ng の SIM クロマトグラムを示す。

### 3.2.4 分析精度

最低濃度の検量線用標準液を 5 回繰り返し測定し、得られた測定値から標準偏差を求め、LC/MS 装置の検出下限値 (IDL) を算出した。IDL は目標検出下限値を満足した。また **Fig. 3** に示す操作手順にしたがってブランク試験並びに試料として精製水を用いた添加回収試験を 5 回繰り返し実施し、得られた測定値から標準偏差を求め、分析法の検出下限値 (MDL) を算出した。**Table 7, 8** にブランク試験

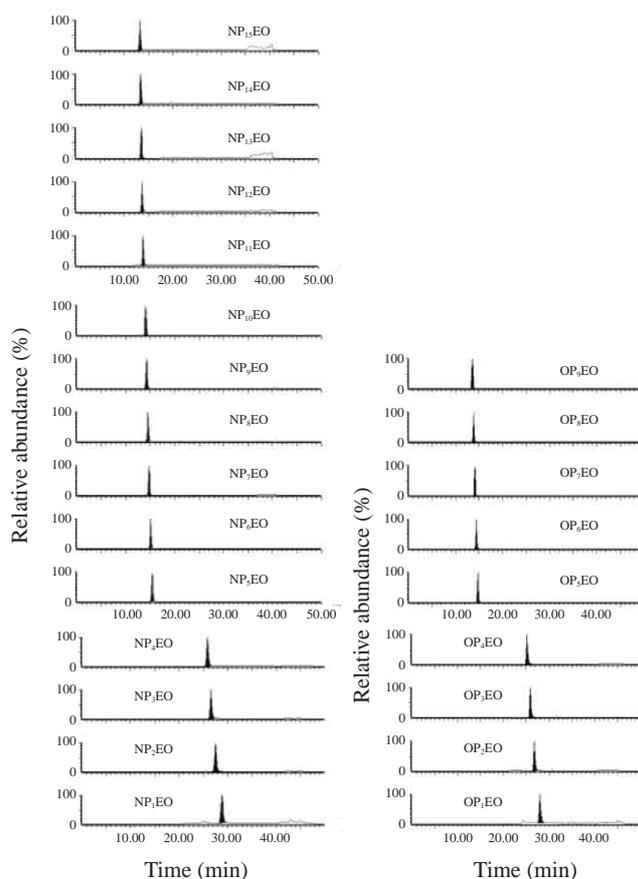


Fig. 4 LC/MS SIM chromatograms of NP<sub>n</sub>EO and OP<sub>n</sub>EO standards 0.5 ng

並びに添加回収試験結果から算出した MDL をそれぞれ示す。NP<sub>n</sub>EO, OP<sub>n</sub>EO いずれの化合物も MDL は目標検出下限値を満足した。ブランク値はすべての化合物において検出下限値以下であり、回収率も良好であることから、本分析法の精度が確認された。

## 3.3 まとめ

これまで NP<sub>n</sub>EO, OP<sub>n</sub>EO 分析は前処理における回収率や LC/MS 測定時の感度が *n* 数により差が見られるなど問題点がいくつか指摘されていたが、本章で述べた分析法を用いることで、より精度の高い NP<sub>n</sub>EO, OP<sub>n</sub>EO 定量分析が可能となる。

## 4. 遺棄化学兵器に由来する化学剤の分析技術

### 4.1 遺棄化学兵器に由来する化学剤

先の大戦時に旧日本軍が製造し中国に遺棄された化学兵器は化学砲弾など約数十万発にのぼると推定されている。化学兵器禁止条約 (1997 年発効) に基づき中国にある旧日本軍の遺棄化学兵器を廃棄処理することが義務付けられ、日中両政府は発掘回収や処理事業を進めている<sup>38)</sup>。一方、国内各地 (寒川町, 平塚市, 神栖町, 習志野市など) でも化学剤や化学剤由来物質が発見され健康被害や環境への影

Table 7 Determination of the method detection limit(MDL) (Blank test)

(unit:  $\mu\text{g/l}$ )

Compounds	Average, $X$	Standard deviation, Sd	MDL	Detection limit	Compounds	Average, $X$	Standard deviation, Sd	MDL	Detection limit
NP <sub>1</sub> EO	0.000	0.000	0.000	0.1	OP <sub>1</sub> EO	0.013	0.018	0.052	0.1
NP <sub>2</sub> EO	0.004	0.001	0.005	0.1	OP <sub>2</sub> EO	0.000	0.000	0.000	0.1
NP <sub>3</sub> EO	0.005	0.002	0.009	0.1	OP <sub>3</sub> EO	0.000	0.000	0.001	0.1
NP <sub>4</sub> EO	0.005	0.002	0.009	0.1	OP <sub>4</sub> EO	0.000	0.000	0.000	0.1
NP <sub>5</sub> EO	0.005	0.003	0.010	0.1	OP <sub>5</sub> EO	0.000	0.000	0.000	0.1
NP <sub>6</sub> EO	0.003	0.002	0.006	0.1	OP <sub>6</sub> EO	0.000	0.001	0.001	0.1
NP <sub>7</sub> EO	0.003	0.001	0.005	0.1	OP <sub>7</sub> EO	0.000	0.001	0.001	0.1
NP <sub>8</sub> EO	0.003	0.001	0.004	0.1	OP <sub>8</sub> EO	0.001	0.001	0.002	0.1
NP <sub>9</sub> EO	0.002	0.001	0.004	0.1	OP <sub>9</sub> EO	0.001	0.001	0.002	0.1
NP <sub>10</sub> EO	0.002	0.001	0.003	0.1					
NP <sub>11</sub> EO	0.001	0.001	0.003	0.1					
NP <sub>12</sub> EO	0.001	0.001	0.001	0.1					
NP <sub>13</sub> EO	0.001	0.000	0.001	0.1					
NP <sub>14</sub> EO	0.000	0.000	0.000	0.1					
NP <sub>15</sub> EO	0.000	0.000	0.000	0.1					

MDL =  $X + t(n - 1, \alpha) \times \text{Sd}$ ;  $t(n - 1, \alpha) = 2.132$ 

Table 8 Determination of the method detection limit(MDL) (Recovery test)

(unit:  $\mu\text{g/l}$ )

Compounds*	Average, $X$	Recovery (%)	Standard deviation, Sd	MDL	Detection limit	Compounds*	Average, $X$	Recovery (%)	Standard deviation, Sd	MDL	Detection limit
NP <sub>1</sub> EO	0.386	77.3	0.033	0.069	0.1	OP <sub>1</sub> EO	0.412	79.8	0.030	0.064	0.1
NP <sub>2</sub> EO	0.387	76.6	0.021	0.044	0.1	OP <sub>2</sub> EO	0.390	78.0	0.020	0.042	0.1
NP <sub>3</sub> EO	0.380	75.0	0.031	0.065	0.1	OP <sub>3</sub> EO	0.392	78.3	0.032	0.069	0.1
NP <sub>4</sub> EO	0.404	79.8	0.027	0.057	0.1	OP <sub>4</sub> EO	0.427	85.4	0.043	0.092	0.1
NP <sub>5</sub> EO	0.476	94.2	0.018	0.038	0.1	OP <sub>5</sub> EO	0.526	105.1	0.035	0.073	0.1
NP <sub>6</sub> EO	0.461	91.5	0.023	0.049	0.1	OP <sub>6</sub> EO	0.533	106.6	0.023	0.049	0.1
NP <sub>7</sub> EO	0.472	93.7	0.009	0.019	0.1	OP <sub>7</sub> EO	0.532	106.4	0.021	0.043	0.1
NP <sub>8</sub> EO	0.559	111.3	0.027	0.058	0.1	OP <sub>8</sub> EO	0.633	126.5	0.040	0.085	0.1
NP <sub>9</sub> EO	0.550	109.6	0.017	0.037	0.1	OP <sub>9</sub> EO	0.602	120.3	0.009	0.019	0.1
NP <sub>10</sub> EO	0.570	113.6	0.010	0.022	0.1						
NP <sub>11</sub> EO	0.542	108.1	0.012	0.025	0.1						
NP <sub>12</sub> EO	0.525	104.8	0.015	0.031	0.1						
NP <sub>13</sub> EO	0.598	119.5	0.038	0.080	0.1						
NP <sub>14</sub> EO	0.587	117.3	0.017	0.036	0.1						
NP <sub>15</sub> EO	0.609	121.9	0.018	0.038	0.1						

\* Spiked at 0.5  $\mu\text{g/l}$ MDL =  $t(n - 1, \alpha) \times \text{Sd}$ ;  $t(n - 1, \alpha) = 2.132$ 

響が懸念されている<sup>39~41)</sup>。現在も環境省や国土交通省による実態調査が行われているが、安全確保のための措置などの対策を早急に行うためにも化学剤の分析は不可欠である。Table 9 に旧日本軍が製造した化学兵器として使用できる化学剤を示す<sup>42)</sup>。これら化学剤の中でマスタードおよびイサイトは国内法（化学兵器禁止法）の規制があり、特定の機関を除き標準物質が入手できない。定量分析では

標準物質が不可欠であるため、対応できる機関が極めて限られている<sup>43)</sup>。JFE テクノリサーチでは入手可能な類似物質を擬似物質として用い、マスタードおよびイサイトとの相対感度を求めることにより、定量分析を可能とした。本章では同一の誘導体化法により GC/MS 分析が可能な、きい剤 (yellow-agent) およびあか剤 (red-agent) の有機ヒ素化学剤並びにその関連物質の環境分析技術について報

Table 9 Chemical warfare agents related to the Japanese Imperial Forces

Name in the Japanese Imperial Forces	Chemical agent type	Name of chemical warfare agents	Chemical structure
Yellow-agent	Blister agents	Mustard gas/ Yperit	$(C_2H_4Cl)_2S$
		Lewisite 1	$ClCH=CHAsCl_2$
		Lewisite 2	$(ClCH=CH)_2AsCl$
		Lewisite 3	$(ClCH=CH)_3As$
Red-agent	Sternutators (Vomiting agents)	Diphenylchloroarsine	$(C_6H_5)_2AsCl$
		Diphenylcyanoarsine	$(C_6H_5)_2AsCN$
Green-agent	Tear gases	2-Chloroacetophenone	$(C_6H_5)C(=O)CH_2Cl$
Blue-agent	Choking agents	Phosgene	$COCl_2$
Brown-agent	Blood poisonig agents	Hydrogen cyanide	$HCN$
White-agent	Smoking agents	Trichloroarsine	$AsCl_3$

告する。

## 4.2 遺棄化学兵器に由来する化学剤分析法

### 4.2.1 分析対象物質

環境中では有機ヒ素化学剤は加水分解や酸化分解を受けやすく、これらの分解物も分析する必要がある。また GC/MS 分析において感度が低いため、チオール試薬による誘導体化法が用いられる<sup>44-51)</sup>。この方法は不安定な有機ヒ素化学剤を安定な誘導体にするもので、低濃度の環境試料を分析するのに適している。そこで環境中の低濃度化

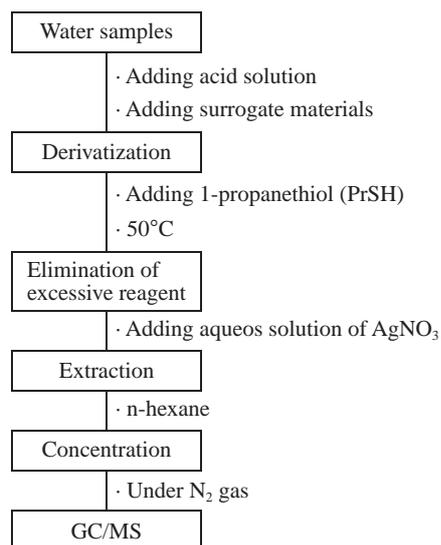


Fig. 5 The analytical procedure for arsenic-containing organic compounds

学剤とその分解物を一括に分析するチオール誘導体化-GC/MS 分析による方法を検討した。Table 10 に分析対象物質とその誘導体物質を示す。この方法では化学剤と分解物あるいは異なる化学剤同士が同じ誘導体のピークとして検出され、個別に定量分析することができない<sup>52)</sup>。しかしながら、誘導体が検出されなければ、化学剤はないと判断できる。

### 4.2.2 前処理

分析法概要を Fig. 5 に示す。水試料に定量精度を上げるため、入手可能な化学剤のサロゲート物質 (<sup>13</sup>C ラベル化) を添加した。チオール誘導体化試薬としては反応時の副生成物が少なく、妨害成分との分離も良好な 1-プロパンチ

Table 11 GC/MS conditions for arsenic-containing organic compounds analysis

Instrument	Agilent GC/MS 6890/5973N*
Column	J&W Scientific DB-5MS 30 m × 0.25 mm(I.D.)*
Oven temperature	70°C→300°C (1step heating)
Carrier gas	He
Flow rate	1 ml/min
Ionization	EI
Detective mode	SIM

\* Agilent Technologies, Inc.

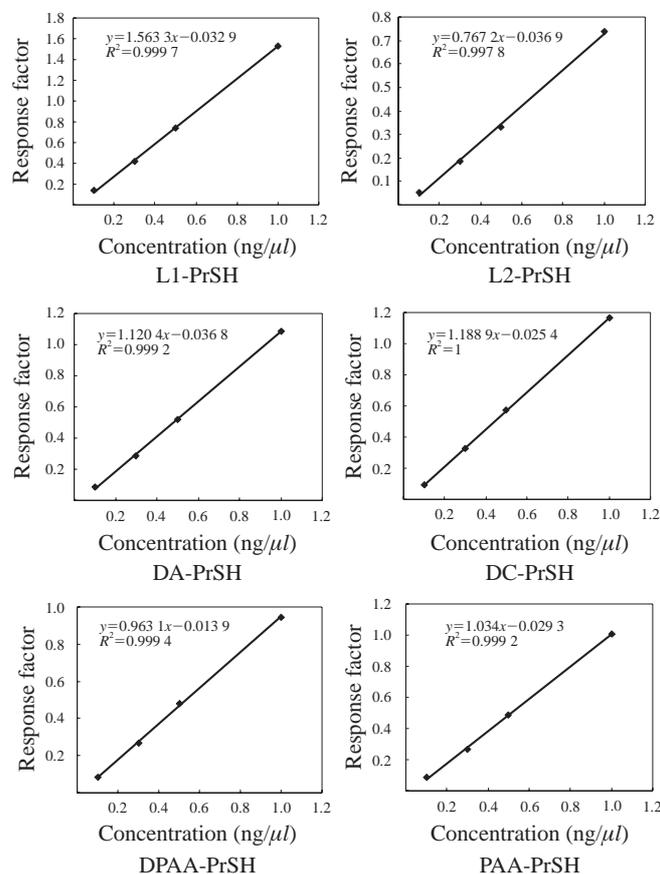


Fig. 6 Calibration curve of arsenic-containing organic compounds

Table 10 Analyte

Classification	Compounds	Code	Grouping	Chemical structure	Derivatives
Yellow-agent and related compounds	2-Chlorovinylchloroarsine (Lewisite 1)	L1	L1 Group		
	2-Chlorovinylarsonous acid	CVAA			
	Lewisite oxide	CVAO			
	2-Chlorovinylarsonic acid	CVAOA			
	Bis(2-chlorovinyl)chloroarsine (Lewisite 2)	L2	L2 Group		
Bis(2-chlorovinyl)arsonous acid	BCVAA				
Red-agent and related compounds	Diphenylchloroarsine	DA	DA,DC Group		
	Diphenylcyanoarsine	DC			
	Bis(diphenylarsine)oxide	BDPAO			
	Diphenylarsinic acid	DPAA			
	Phenylarsonic acid	PAA		PAA Group	
	Phenylarsine oxide	PAO			

オール (PrSH) を選択した。誘導体化反応は酸性条件下で 50°C に加温し反応効率を高めた。過剰な誘導体化試薬は硝酸銀で沈殿させた後、ヘキサン抽出し、GC/MS 測定溶液とした。

#### 4.2.3 GC/MS 測定

最終濃度が 0.1~1 ng/ul になるように、標準溶液を Fig. 5 の分析手順にしたがって調製した。測定条件を Table 11 に、ルイサイト 1 (L1)、ルイサイト 2 (L2)、ジフェニルクロロアルシン (DA)、ジフェニルシアノアルシ

ン (DC)、ジフェニルアルシン酸 (DPAA)、フェニルアルソン酸 (PAA) の検量線を Fig. 6 に示す。いずれの化合物も良好な直線性が得られた。

#### 4.2.4 分析精度

分析方法の精度確認のために標準品 DA, DC, ビス(ジフェニルアルシン)オキシド (BDPAO), DPAA, PAA を用い Fig. 5 の分析手順にしたがって添加回収試験を行った。いずれの化合物も回収率は 90~110% が得られ、分析方法の精度が確認された。

### 4.3 まとめ

中国では遺棄化学兵器の発掘回収・処理事業を行うための準備が進められており、JFE エンジニアリングは遺棄化学兵器処理事業の一環として国内でいくつかの確認実験に取り組んでいる。JFE テクノリサーチは測定分析業務に関して技術支援を行っている。

国内では毒ガス弾などによる被害の未然防止を図ることを目的として、環境実態調査が進められている。しかしながら化学剤の調査・分析の報告例はその特殊性から国内外ともに少ないのが現状である。したがって、本章で述べた環境分析技術はスクリーニング技術として有効な手段の一つと考えられる。

### 5. おわりに

環境問題は全世界共通の重要な課題である。居住空間や飲料水などの身近な問題から京都議定書（2005年に発効、日本は2002年に批准）に掲げられている地球規模の問題まで広い範囲に及ぶ。我が国は先進国の立場から先頭に立ってこれらの問題に取り組んでいかなければならない。JFEグループがこれまで築き上げてきた分析技術が少しでも貢献できれば幸いである。

遺棄化学兵器に由来する化学剤分析法の検討にあたりご指導・ご協力を頂きました（財）化学物質評価研究機構 東京事業所 環境技術部 課長 花岡成行様、副長 和田丈晴様、主任 栗原勇様に心よりお礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 安原昭夫. しのびよる化学物質汚染. 第1版. 東京. 合同出版. 1999. 335p.
- 2) 化学物質と環境. 横浜. エコケミストリー研究会. no. 67. 2004. p. 1-16.
- 3) 中井里史. シックハウス. 第1版. 東京. 日本評論社. 2004. 158p.
- 4) 田辺新一. 安全で安心の出来る室内環境. 第20回環境工学連合講演会講演論文集. 2005. p. 113-120.
- 5) 宮田幹夫. 室内環境の汚染と化学物質過敏症. 環境情報科学. vol. 26. 1997. p. 18-21.
- 6) 厚生労働省. 室内空気中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定法について. 生衛発第1093号. 2000.
- 7) 厚生労働省. シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会中間報告書その4—第8回及び第9回のまとめ. 2002.
- 8) 厚生労働省. “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”. 入手先 <[http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1112/h1214-1\\_13.html](http://www1.mhlw.go.jp/houdou/1112/h1214-1_13.html)>.
- 9) 室内空気対策研究会. “実態調査平成12～14年度”. 入手先 <<http://www.ibec.or.jp/iaq/R1html>>.
- 10) 鄭境岩, 田中敏之, 田中辰明, 小林靖尚. 新築住宅室内における揮発性有機化合物の発生と経時変化. 環境化学. vol. 10, no. 4, 2000. p. 807-815.
- 11) 原都夫, 伊藤昭好, 原田幸一, 宮北隆志, 魏長年, 上田厚. 新築住宅の室内ホルムアルデヒドおよび揮発性有機化合物濃度の経時変化. 室内環境学会誌. vol. 3, no. 1, 2000. p. 45-50.
- 12) 大塚健次, 松村年郎, 濱田実香. 居住環境内における化学物質汚染の実態調査. 室内環境学会誌. vol. 5, no. 1, 2002. p. 23-35.
- 13) 文部科学省. “学校における室内空気中化学物質に関する実態調査”. 入手先 <[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/houdou/13/12/011232.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/13/12/011232.htm)>.
- 14) 伏脇裕一, 森康明, 粕谷奈穂, 村上和雄, 岡敬一. 大学新築校舎における室内環境汚染化学物質の濃度推移の特性と類型化. 環境化学. vol. 15, no. 2, 2005. p. 321-333.
- 15) 竹熊美貴子, 大村厚子, 齊藤貢一. 学校施設における室内空気中化学物質濃度の低減化対策—換気の効果—. 室内環境学会誌. vol. 8, no. 1, 2005. p. 35-39.
- 16) 浅野陽子, 上澤行成, 北角彰. 学校教室内におけるホルムアルデヒド濃度の実態について. 生活と環境. vol. 47, no. 6, 2002. p. 42-45.
- 17) 北原節子, 梁川有紀, 高田絵里, 森康明. 室内環境中の揮発性有機化合物（VOC）濃度の調査研究. 大妻女子大学紀要社会情報学研究. vol. 11, 2002. p. 45-53.
- 18) 松村年郎. 家具及び家庭用品等から発生する化学物質による室内汚染について. 空気清浄. vol. 39, no. 6, 2002. p. 15-24.
- 19) 吉田俊明, 松永一朗. 乗用車内における空気中揮発性有機化合物濃度の推移. 室内環境学会誌. vol. 3, no. 2, 2000. p. 52-55.
- 20) 吉田俊明, 松永一朗. 乗用車内における空気中揮発性有機化合物濃度の推移（その2）. 室内環境学会誌. vol. 5, no. 2, 2002. p. 56-59.
- 21) 村上周三, 田辺新一. シックハウス対策に役立つ小形チャンパー法 [JISA 1901] 解説. 第1版. 東京. 日本規格協会. 2003. 180p.
- 22) 環境省. 化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について—ExTEND2005—. 2005.
- 23) 環境庁. 内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画 SPEED'98—.
- 24) Giger, W.; Brunner, P. H.; Schaffner, C. 4-nonylphenol in sewage sludge. Science. vol. 225, 1984. p. 623-625.
- 25) 磯部友彦, 高田秀重. 水環境中におけるノニルフェノールの挙動と環境影響. 水環境学会誌. vol. 21, no. 4, 1998. p. 203-208.
- 26) Yoshimura, K. Biodegradation and fish toxicity of nonionic surfactants. J. Am. Oil. Chem. Soc. vol. 63, no. 12, 1986. p. 1590-1596.
- 27) Ahel, M.; Giger, W.; Koch, M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Wat. Res. vol. 28, no. 5, 1994. p. 1131-1142.
- 28) Ahel, M.; Giger, W.; Schaffner, C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Wat. Res. vol. 28, no. 5, 1994. p. 1143-1152.
- 29) Maki, H.; Fujita, M.; Fujiwara, Y. Identification of final biodegradation product of nonylphenol ethoxylate (NPE) by river microbial consortia. Bull. Environ. Contam. Toxicol. vol. 57, 1996. p. 881-887.
- 30) Renner, R. European bans on surfactant trigger transatlantic debate. Environ. Sci. Technol./News. vol. 31, no. 7, 1997. p. 316-320.
- 31) Potter, T. L.; Simmons, K.; Wu, J.; Sanchez-Olvera, M.; Kostecki, P.; Calabrese, E. Static die-away of a nonylphenol ethoxylate surfactant in estuarine water samples. Environ. Sci. Technol. vol. 33, no. 1, 1999. p. 113-118.
- 32) Bennie, D. T. Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. Wat. Qual. Res. J. Canada. vol. 34, no. 1, 1999. p. 79-122.
- 33) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 森田昌敏, 寺尾良保. 河川水及び水道水中の界面活性剤不純物と分解生成物濃度. 環境化学. vol. 14, no. 4, 2004. p. 845-853.
- 34) 佐藤学, 澤井淳, 菊池幹夫. ノニルフェノールエトキシレートと河川水中での生分解と長鎖ノニルフェノールエトキシ酸の生成. 環境化学. vol. 15, no. 4, 2005. p. 805-812.
- 35) 西尾恵里子, 渡邊克二, 田村廣人, 森田士郎, 吉川博道. 非イオン系界面活性剤—オクチルフェノールポリエトキシレート—の微生物分解. 第11回環境化学討論会講演要旨集. 2002. p. 232-233.
- 36) 環境省. 平成13年度第1回内分泌攪乱化学物質問題検討会配布資料. 2001.
- 37) 環境省. 平成14年度第1回内分泌攪乱化学物質問題検討会配布資料. 2002.
- 38) 日本学術会議. 老朽・遺棄化学兵器のリスク評価と安全な高度廃棄処理技術の開発. 2005. p. 1-67.
- 39) 環境省保健局化学物質対策. “旧軍毒ガス等の対策について”. 入手先 <[http://www.env.go.jp/chemi/gas\\_inform/index.html](http://www.env.go.jp/chemi/gas_inform/index.html)>.

- 40) 平塚市. “平塚第二地方合同庁舎危険物に関する経緯”. 入手先 <<http://www.city.hiratsuka.kanagawa.jp/2gou/index.htm>>.
- 41) 茨城県. “神栖町木崎地区の飲用井戸ヒ素汚染について”. 入手先 <<http://www.pref.ibaraki.jp/bukyoku/hoken/seiei/seieitopikkusu/WaterGroup/PoisonAccident.htm>>.
- 42) 花岡成行. 旧日本軍化学兵器とそのリスクについて. 中毒研究. vol. 17, no. 2, 2004, p. 117-124.
- 43) 花岡成行. 旧日本軍化学剤関連化合物の分析とその課題. The Chemical Times. vol. 194, no. 4, 2004, p. 11-16.
- 44) Fowler, W. K.; Stewart, D. C.; Weinberg, D. S. Gas chromatographic determination of the lewisite hydrolysate, 2-chlorovinylarsonous acid, after derivatization with 1,2-ethanedithiol. J. of Chromato. vol. 588, 1991, p. 235-246.
- 45) Haas, R.; Schmidt, T. C.; Steinbach, K.; Low, E. von. Chromatographic determination of phenylarsenic compounds. Fresenius J. Anal. Chem. vol. 361, 1998, p. 313-318.
- 46) Tomkins, B. A.; Sega, G. A.; Ho, C. -h. Determination of lewisite oxide in soil using solid-phase microextraction followed by gas chromatography with flame photometric or mass spectrometric detection. J. of Chromato A. vol. 909, 2001, p. 13-28.
- 47) Black, R. M.; Muir, B. Derivatization reactions in the chromatographic analysis of chemical warfare agents and their degradation products. J. of Chromato A. vol. 1000, 2003, p. 253-281.
- 48) 花岡成行, 長澤英子, 野村晃次, 山澤賢. 遺棄化学兵器剤関連物質の水質モニタリング法に関わる基礎的検討. 第12回環境化学討論会講演要旨集. 2003, p. 324-325.
- 49) 和田丈晴, 長澤英子, 花岡成行. 土壌試料中の旧軍化学剤関連化合物の分析. 第13回環境化学討論会講演要旨集. 2004, p. 506-507.
- 50) 小縄幸司, 池田和枝, 武田宗也, 立花茂雄, 今北毅, 中山準平. 土壌及び水質試料を対象としたLC/MS/MSを用いたジフェニルアルシン酸及びフェニルアルソン酸の分析. 第14回環境化学討論会講演要旨集. 2005, p. 228-229.
- 51) 日本学術会議. 遺棄化学兵器廃棄研究会第4回講演会. 2004.
- 52) 花岡成行, 長澤英子, 野村晃次, 和田丈晴. チオール誘導体化—GC/MS法による有機ヒ素化合物の分析. 第14回環境化学討論会講演要旨集. 2005, p. 770-771.



伊藤 寿美



佐々木晃一



伊藤 哲也