

短報

福岡県内河川における*m*-ニトロトルエンの実態調査

柏原学・志水信弘

環境省が要調査項目として選定し、化学物質排出管理促進法の第二種指定化学物質である*m*-ニトロトルエンのGC/MSを用いた分析方法の検討を行った。分析方法の検討を行ったところ、IDLは0.12 ng/mL、MDLは2.4 ng/L、MQLは6.0 ng/Lであった。また、福岡県内河川での分布状況を把握するため、2016年8月に福岡県内河川70地点で調査した。その結果、1地点で2.9 µg/Lの*m*-ニトロトルエンが検出された。2017年2月に検出された河川及びその河川が流入する海域の調査を行ったところ、*m*-ニトロトルエンは上流から検出下限値未満、1.9 µg/L、0.22 µg/Lであった。また、海域については、検出された河川の河口では0.16 µg/L検出されたが、沖合では検出下限値未満であった。

[キーワード：*m*-ニトロトルエン、GC/MS、河川]

1 はじめに

ニトロトルエン類は、環境省の要調査項目に選定されており、水環境中での検出状況や複合影響の観点からみて水環境リスクに関する知見の集積が必要な物質とされている。

ニトロトルエン類には、ニトロトルエン、ジニトロトルエン等が含まれる。ニトロトルエンには、*o*-ニトロトルエン、*m*-ニトロトルエン及び*p*-ニトロトルエンの異性体があり、*o*-ニトロトルエン及び*m*-ニトロトルエンは“特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律”（化管法）で第一種及び第二種化学物質に指定されている。*o*-ニトロトルエンは、1991年に全国の公共用水域で調査されており、全て0.2 µg/L未満であったと報告されている¹⁾。一方、*m*-ニトロトルエンは、（図1）は、染料の中間体として利用される等、有機合成過程で使用されている物質であるが、公共用水域での検出状況について詳細に調査した報告はない。そこで、今回、福岡県内河川における*m*-ニトロトルエンの実態調査を行ったので報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点概要

2・1・1 調査対象河川

調査地点は、福岡県内河川（70地点）を対象とした。図2に調査地点を示す。調査は、2016年8月及び2017年2月に実施した。検体はバケツで河川水の表層より採取した。感潮域は全て干潮時に採水した。

2・1・2 追加調査

m-ニトロトルエンが検出された河川について、さらに詳

細に調査するため、2017年2月に、検出地点、検出地点の上流及び下流のそれぞれ1地点及び検出された河川が流入する海域2地点（河口（St.4）及びその沖合（St.5））の表層を採取し、分析した。追加調査地点を図3に示す。検出地点（St.1）及び検出地点の下流の地点（St.3）は感潮域で、検出地点より上流の地点（St.2）は非感潮域である。河川の採水は干潮時に行った。

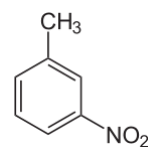


図1 *m*-ニトロトルエンの構造式

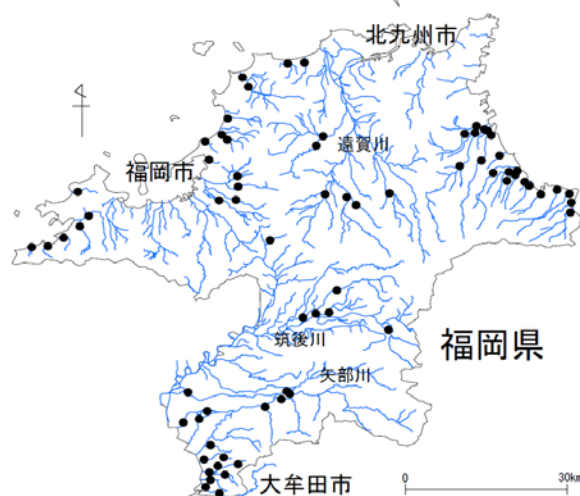


図2 福岡県内河川調査地点

2・2 分析方法

2・2・1 使用試薬等

内標準物質としてニトロベンゼン- d_5 は Cambridge Isotope Laboratories, Inc 製の標準品を用いた。 m -ニトロトルエンは東京化成工業株式会社製の標準品を用いた。

アセトン及びヘキサンは和光純薬工業株式会社製の残留農薬・PCB 用を用いた。塩酸は和光純薬工業株式会社製特級を用いた。固相カートリッジは Waters 製 Oasis HLB PLUS を用いた。シリカカートリッジは SUPELCO 製 Supclean LC-Si (500 mg/6 mL) Glass SPE Tube を用いた。

2・2・2 内標準液、標準液及び検量線用標準液の調製

内標準品をヘキサンで希釈して、10.0 $\mu\text{g/mL}$ の内標準液を調製した。 m -ニトロトルエン標準品をヘキサンで希釈して、1.00 ~ 200 ng/mL とした後、内標準液を50.0 ng/mL となるように添加した溶液を検量線用標準液とした。

検量線用標準液1 μL をGC/MSに注入し、対象物質の濃度と内標準物質の濃度の比と得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成した。測定結果の解析は、検量線を1.00 ng/mL ~5.00 ng/mL の低濃度用と5.00 ng/mL ~200 ng/mL の高濃度用の2種類に分けて行った。

2・2・3 試料の前処理方法

試料200 mLに塩酸(1+11)を加えてpH 3.5前後に調整後、予めアセトン10 mL、精製水10 mLでコンディショニングした固相カートリッジに10 mL/minで通水させた。通水後、固相カートリッジに精製水10 mLを通して洗浄し、注射筒(10 mL)を用いて固相カートリッジ内の水分を除き、その後、窒素ガスを通気(約1 L/min、1 hr)して脱水した。脱水後、カートリッジをヘキサン1 mL/min (5 min)で目盛付試験管に溶出した。窒素タスを緩やかに吹き付け1 mLまで濃縮したものを試料前処理液とした。

試料前処理液を予めヘキサン10 mLでコンディショニングしたシリカカートリッジに通液した。1 mL程度のヘキサンで目盛付試験管を洗浄し、洗浄液をシリカカートリッジにさらに通液し、これを2回繰り返した。初めの5 mLの液は捨て、その後、抽出液が10 mLになるまでシリカカートリッジにヘキサンを通液した。その後、窒素ガス気流下で緩やかに濃縮して1 mLに定容後、内標準液(10.0 $\mu\text{g/mL}$) 5 μL を添加して、試験液とした。フローを図4に示す。

2・2・4 測定機器条件

測定条件は、“化学物質分析法開発調査報告書”(平成27年度)²⁾に記載されている方法を参考に、アセトンによる溶出及びヘキサン転溶の操作をヘキサンによる溶出のみに変更して行った。測定機器及び測定条件を表1に示す。

2・2・5 添加回収試験

試料に m -ニトロトルエンを15 ng 添加し、フロー図

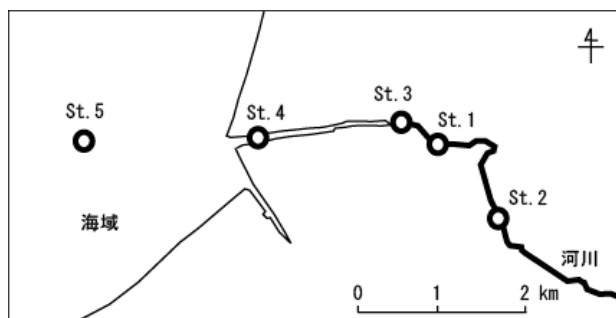


図3 追加調査地点

St.1: 検出地点、St.2: 検出地点より上流、
St.3: 検出地点より下流、St.4: 河口、St.5: 沖合

表1 測定機器及び測定条件

測定機器	
GC	GC-2010(島津製作所)
MS	GCMS-QP2010 plus(島津製作所)
測定条件	
分析カラム	SPB-5 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)
注入法	スプリットレス(パージ開始1分後)
注入口温度	270 $^{\circ}\text{C}$
キャリアーガス	He 1.0 mL/min
昇温条件	40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) → 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ → 140 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) → 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ → 280 $^{\circ}\text{C}$ (2min)
インターフェイス温度	270 $^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	230 $^{\circ}\text{C}$
イオン化電圧	70V
検出器電圧	1.2kV
検出モード	SIM
モニターイオン	m -ニトロトルエン : 137.0(定量用)、91.0(確認用) ニトロベンゼン d_5 : 128.0(定量用)、82.0(確認用)

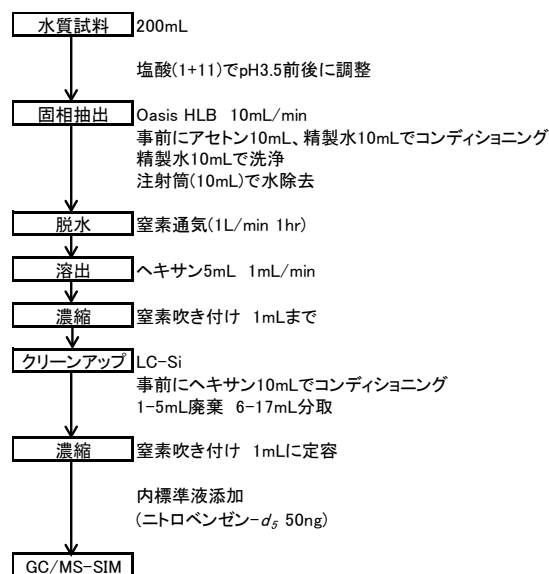


図4 フロー図 (前処理)

(図4)に従い前処理を行った試料(以下、添加回収用試料)について、同様に測定を行った。

3 結果

3・1 分析方法の検討

m-ニトロトルエン検量線用標準液を表 1 に示す測定条件で測定した結果、良好な直線性が得られた。

装置の検出下限値(IDL)、分析方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)を“化学物質環境実態調査実施の手引き”(平成 27 年度版)³⁾に従って算出した。IDL は 0.12 ng/mL、MDL は 2.4 ng/L、MQL は 6.0 ng/L であった。

添加回収用試料を測定した結果、80~88%の回収率であり、分析方法が妥当であることを確認した。

3・2 河川調査結果

福岡県内河川70地点における*m*-ニトロトルエンを測定した結果、1地点で2016年8月に2.9 µg/L、同地点で2017年2月に1.9 µg/L検出され、他は全て定量下限値(6.0 ng/L)以下であった。

3・3 追加調査結果

m-ニトロトルエンが検出された地点について、追加調査を行った結果を表2に示す。最も上流に位置するSt.2では、定量下限値以下であった。St.1が最も濃度が高く、次いでSt.3、St.4の濃度が高かった。沖合のSt.5は定量下限値以下であった。

4 考察

m-ニトロトルエンは比較的安定な化合物であり、トルエンのニトロ化の際の活性化エネルギーから推測すると自然界で容易に生成するとは考えにくく⁴⁾、人為的に発生していると推測される。追加調査結果から、*m*-ニトロトルエンの排出源は、St.1からSt.2の間にあることが示唆された。また、沖合のSt.5で定量下限値以下であったことから、海域には広く高い濃度では検出されないことがわかった。

ここで、PRTR法に基づき届出が義務づけられている化学物質に*m*-ニトロトルエンは含まれていないため、排出源と考えられる事業場の存在を確認することは困難である。しかし、類縁体の*o*-ニトロトルエン及びジニトロトルエンは第一種指定化学物質であり、PRTRデータが存在する。*o*-ニトロトルエン及びジニトロトルエンは、染料や火薬の合成原料として利用されている。これらの化合物の工業的製法はトルエンのニトロ化であり、その際に*o*-ニトロトルエンの異性体である*m*-ニトロトルエンが副生成物として生成する⁵⁾。そこで、PRTR法に基づき*o*-ニトロトルエン及びジニトロトルエンの届出がなされている事業場を確認したところ、*m*-ニトロトルエンが検出された河川の流域に、該当する事業場が存在することが判明した。このことから、排出源として、*o*-ニトロトルエン及びジニトロトルエンを使用している事業場が*m*-ニトロトルエンを排出している可能性が示唆された。

また、表2の結果より、今回検出された*m*-ニトロトルエンの濃度は、メダカ及びミジンコにおける半数致死濃度

表2 追加調査測定結果

地点	濃度 (µg/L)
St.1	0.98
St.2	<0.006
St.3	0.22
St.4	0.16
St.5	<0.006

(LC₅₀) 71000及び17600 µg/L⁶⁾の約6000分の1以下であった。従って、今回*m*-ニトロトルエンが検出された河川流域において、当該化学物質による生態系への影響は少ないと考えられる。

4 まとめ

- 1) 福岡県内河川における*m*-ニトロトルエンの実態調査を実施したところ、70地点中1地点で0.98~2.9 µg/L検出された。他の地点は全て定量下限値(6.0 ng/L)以下であった。
- 2) *m*-ニトロトルエンが検出された地点から河口に向かって徐々に濃度が低下し、沖合では定量下限値以下であった。
- 3) PRTR法に基づき届出された*m*-ニトロトルエンの類縁体である*o*-ニトロトルエン及びジニトロトルエンを使用している事業場が*m*-ニトロトルエンが検出された河川流域に存在していることから、この事業場より副生成物として*m*-ニトロトルエンが排出されている可能性が示唆された。

文献

- 1) 化学物質の環境リスク評価 第6巻 [14] *o*-ニトロトルエン
(<https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-14.pdf>).
- 2) 化学物質分析法開発調査報告書(平成27年度)
(<http://www.nies.go.jp/emdb/ManualList.php?bunID=6>に掲載予定).
- 3) 化学物質環境実態調査実施の手引き(平成27年度版)
(<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>).
- 4) 峰岸順二ら: 工業化学雑誌, 66(9), 1249-1253, 1963.
- 5) 竹中慎司ら: 特開平5-170706.
- 6) TOXNET databases, 3-NITROTOLUENE
(<https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@rn+@rel+99-08-1>).

(英文要旨)

Environmental Survey of *meta*-Nitrotoluene in River Water in Fukuoka Prefecture

Manabu KASHIWABARA and Nobuhiro SHIMIZU

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

[Key words ; *m*-nitrotoluene , GC/MS , River water]

meta-Nitrotoluene is a “Class II Designated Chemical Substance” in “Act on Confirmation, etc. of Release Amounts of Specific Chemical Substances in the Environment and Promotion of Improvements to the Management Thereof”, and has been selected as the main survey chemical by the Ministry of the Environment in Japan. In this study, we developed a gas chromatography mass spectrometry method for a survey of *m*-nitrotoluene concentrations in publically-accessible waterbodies in Fukuoka Prefecture. For the analytical method, Instrumental Detection Limit was 0.12 ng/mL, Method Detection Limit was 2.4 ng/L, and Method Quantification Limit was 6.0 ng/L. Samples were collected at 70 locations in rivers in Fukuoka Prefecture in October 2016. At one location, the concentration of *m*-nitrotoluene was 2.9 µg/L. In February 2017, further samples were analyzed from this location and from the coast where this river entered the sea. The concentrations of *m*-nitrotoluene in the upper river were not detected, 1.9 µg/L and 0.22 µg/L. In the sea, the concentration of *m*-nitrotoluene was 0.16 µg/L in an estuary at the river mouth, but it was not detected at an offshore sampling location.