

大阪市域における環境水中のシクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼン濃度

市原真紀子、東條俊樹

Concentrations of Cyclohexane and Isopropenylbenzene in Water from Osaka City, Japan

Makiko ICHIHARA and Toshiki TOJO

Abstract

Field research was conducted to determine the concentrations of cyclohexane and isopropenylbenzene in water obtained from Osaka City, Japan, in November 2014. The instrumental detection limits (IDL) of cyclohexane and isopropenylbenzene were determined as 0.89 ng L^{-1} and 0.80 ng L^{-1} , respectively, using a purge and trap coupled to a gas chromatograph/mass spectrometer (purge and trap GC/MS). The method detection limits (MDL) of cyclohexane and isopropenylbenzene were 0.40 ng L^{-1} and 1.0 ng L^{-1} , respectively. These values were comparable to the detection sensitivity of the method that we referred to. The recoveries of cyclohexane and isopropenylbenzene added to river water and seawater samples were within the range of 95–101%. Cyclohexane and isopropenylbenzene were not detected in nine seawater samples and three river water samples obtained from Osaka City.

Key words: cyclohexane, isopropenylbenzene, water quality, purge and trap GC/MS, field research

I 緒言

近年、我々は日常生活の中で多種多様な化学物質を利用し、その恩恵を享受している。一方、それら化学物質の多くは環境中から検出され、人や生態系に対する影響が懸念されている。国は、人の健康及び生態系に影響を及ぼすおそれがある化学物質による環境の汚染を防止することを目的として、1973年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(以下、化審法)」(昭和48年法律第117号)を制定した。また、化審法の優先評価化学物質のリスク評価を行う等の目的により、環境省は毎年各自治体を対象として「化学物質環境実態調査」を実施し、様々な化学物質の環境中濃度をモニタリングしている。本調査は化学物質環境実態調査の一環として行ったものであり、化審法における優先評価化学物質であるシクロヘキサンの環境水中濃度を測定した。また、シクロヘキサンと同時分析が可能であるイソプロペニルベンゼンについても測定を行った。それらの構造式を図1に示す。その用途は、シクロヘキサンは有機溶剤や、シクロヘキサノン(カプロラクタム原料)・アジピン酸原料であり、最終的にナイロンの原料として利用される。イソプロペニルベンゼンはABS樹脂の耐熱・耐衝撃性の強化剤、ABS樹脂の耐熱・耐衝撃性強化用改質剤である[1]。我々は、大阪市域におけるそれら化学物質の環境水中の実態把握を試みた。

II 実験方法

1) 調査概要 - 調査地点及び調査時期

分析に供する水質試料は大阪港、大阪港外、淀川河口及び大川毛馬橋で採取した。調査地点を図2に示す。各調査地点では、約500m四方の範囲にある3ヶ所から採水し、上記4地点につき各3ヶ所の計12地点で採水を行った。海域(大阪港、大阪港外、淀川河口)は2014年11月5日に調査を実施し、小型調査船上からステンレス製バケツを用いて表層水を採水した。大川毛馬橋は2014年11月6日に調査を実施し、河岸から表層水を採水した。シクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼン測定用試料は、採取時にパージ&トラップ用バイアルに試料を静かに泡立てないよう満水にして実験室に持ち帰り、採取後は速やかに分析を行った。

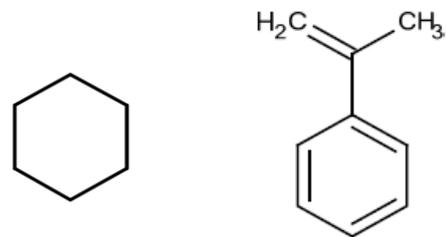
シクロヘキサン
 C_6H_{12} イソプロペニルベンゼン
 C_9H_{10}

図1 分析対象物質の構造式

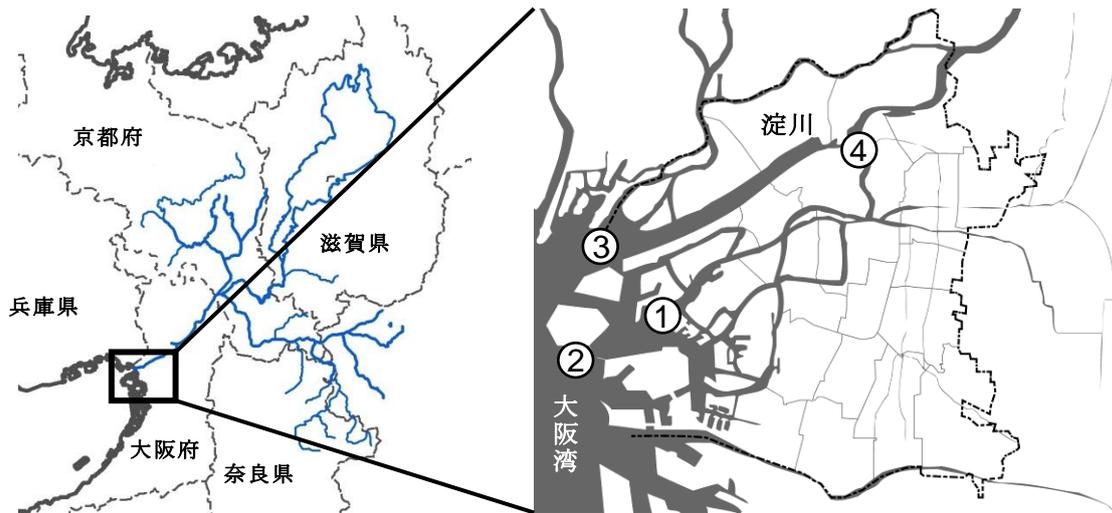


図2 調査地点

①大阪港、②大阪港外、③淀川河口、④大川毛馬橋
各調査地点において約 500 m 四方の範囲にある3ヶ所から採水

2) 試薬及び器材

シクロヘキサン及びシクロヘキサン- d_{12} は、環境省から送付された各 1 mg/mL の標準液を使用した。イソプロペニルベンゼンは和光純薬工業製の特級を用いた。イソプロペニルベンゼン 10.0 g をあらかじめメタノールを加えた 100 mL メスフラスコに量り取り、メタノールを加えて定容し 100 mg/mL 溶液を調製した。これをメタノールで 100 倍希釈し 1 mg/mL 溶液としたものを分析に使用した。イソプロペニルベンゼン- d_{10} は C/D/N Isotopes Inc. 製を用いた。イソプロペニルベンゼン- d_{10} 50 mg を 50 mL メスフラスコに量り取り、メタノールを加えて定容し 1 mg/mL 溶液を調製した。調製時、イソプロペニルベンゼン- d_{10} にメタノールを加えたところ白濁が生じ、超音波処理を施したが完全には溶解しなかった。そこで、調製溶液を孔径 0.20 μm の PTFE フィルターでろ過し、

ろ液を分析に供した。ろ過処理により濃度の減少が考えられたが、イソプロペニルベンゼン- d_{10} は内部標準溶液として使用するため濃度が一定であれば定量に支障はなく、問題はないと考えた。メタノールは和光純薬工業製のトリハロメタン測定用を使用し、精製水は市販のミネラルウォーターを使用した。バイアルは I-Chem 製のパージ・トラップ用 40 mL プレクリーンバイアルを用いた。

3) 機器及び測定条件

(1) 測定機器

パージ&トラップは GL サイエンス製 AQUA PT 6000 を使い、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) は島津製作所製 GCMS-QP2010 Ultra を用いた。

表1 パージ&トラップ GC/MS 測定条件

<パージ&トラップ>		<GC/MS>	
分析装置	GLサイエンス製AQUA PT 6000	分析装置	島津製作所製GCMS-QP2010 Ultra
トラップ管	GLサイエンス製AQUA-TRAPI	キャピラリーカラム	GLサイエンス製InertCap AQUATIC (60 m×0.25 mm, 1 μm)
クライオフォーカス	なし	カラム温度	35 $^{\circ}\text{C}$ (7 min) \rightarrow 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 90 $^{\circ}\text{C}$ \rightarrow 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 200 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
塩析	なし	注入口温度	150 $^{\circ}\text{C}$
サンプルマウント温度	60 $^{\circ}\text{C}$	注入法	スプリット (スプリット比5)
サンプル温度、サンプル量	30 $^{\circ}\text{C}$, 5 mL	キャリアーガス	150 kPa (定圧力)
パージ時間、流量	6 min, 40 mL/min	インターフェース温度	220 $^{\circ}\text{C}$
ドライパージ時間、流量	3 min, 40 mL/min	イオン源温度	200 $^{\circ}\text{C}$
デソープ時間、温度	6 min, 225 $^{\circ}\text{C}$	イオン化電圧	70 eV
ベイク時間、温度	11 min, 230 $^{\circ}\text{C}$	イオン化電流	60 μA
トランスファーライン温度	150 $^{\circ}\text{C}$	イオン化法	電子イオン化法 (EI)
バルブオープン温度	150 $^{\circ}\text{C}$	検出モード	Selected Ion Monitoring (SIM)
		モニターイオン	シクロヘキサン (定量) m/z 56, (確認) m/z 84 イソプロペニルベンゼン (定量) m/z 118, (確認) m/z 117 シクロヘキサン- d_{12} (定量) m/z 64, (確認) m/z 96 イソプロペニルベンゼン- d_{10} (定量) m/z 128, (確認) m/z 126

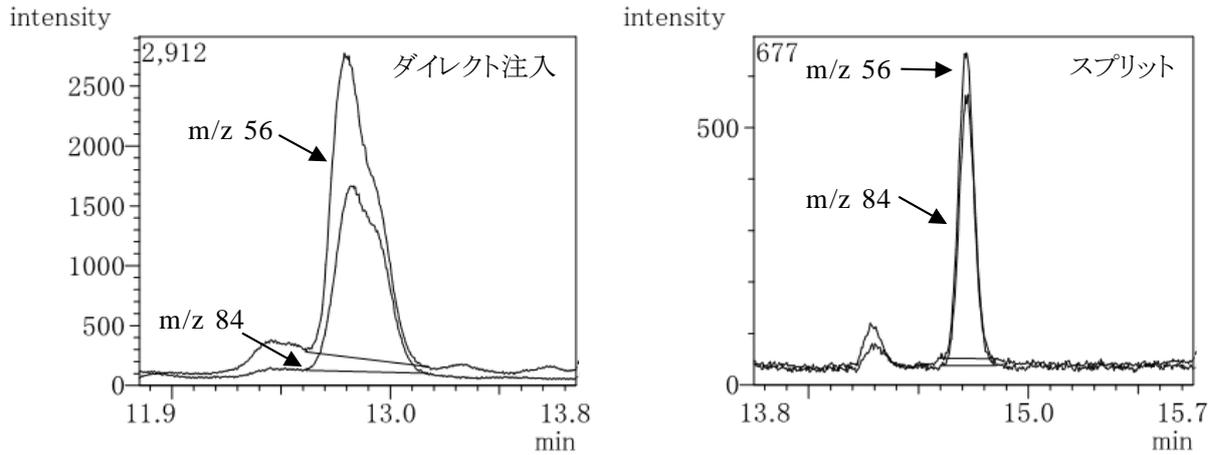


図3 GC注入法の検討(シクロヘキサン 10ng/L)

(2) 分析方法及び測定条件

測定条件を表1に示す。分析方法及び測定条件は、平成25年度の化学物質分析法開発調査報告書[1]に記載の分析法(以下、既分析法)に準拠した。試料を満水にしたバイアルに内部標準物質としてシクロヘキサン-d₁₂及びイソプロペニルベンゼン-d₁₀を各0.50 ng/mLとなるよう添加し(パージ&トラップ装置を用いた自動注入)、これを試験液としてパージ&トラップ GC/MSにより測定を行った。

標準液は5~100 ng/Lの濃度範囲を作成した。測定対象物質と内部標準物質の濃度比と得られた面積比との関係から検量線を作成し、試料の測定対象物質と内部標準物質の面積比から試料中の測定対象物質濃度を求めた。

III 結果および考察

1) GC注入法の検討

GC注入法は、既分析法では「ダイレクト」とあったが、今回使用した装置でダイレクト注入を行ったところ、シクロヘキサンのピーク形状がブロードな二山となり、シャープなピークが得られなかった(図3左)。既分析法においても、クライオフォーカスなしではブロードな二山のピークが報告されており、「クライオフォーカスを用いる事でピーク形状が改善した」とあった。しかし、今回使用した装置にはクライオフォーカス機能がないため、注入方法をスプリットに変更して検討を行った(図3右)。スプリット比5として分析したところ、既分析法と遜色のない感度が得られたため、GC注入法はスプリット注入とした。

2) 装置検出下限値の算出

シクロヘキサンとイソプロペニルベンゼンの装置検出下限値(IDL: Instrument Detection Limit)を算出した。検量線作成用の最低濃度である各5 ng/Lを連続7回分析し、IDLを算出した。IDLの算出は「化学物質環境

実態調査実施の手引き」[2]に基づき、以下の式に従った。

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1,i} \times 2$$

* t(n-1, 0.05): 危険率5%, 自由度n-1のt値(片側)

n=7の場合は1.9432

$\sigma_{n-1,i}$: IDL算出のための測定値の標本標準偏差

IDLの算出結果を表2に示す。IDL試料換算値はシクロヘキサンが0.89 ng/L、イソプロペニルベンゼンが0.80 ng/Lであった。なお、既分析法によるIDL試料換算値の報告値はシクロヘキサンが1.1 ng/L、イソプロペニルベンゼンが0.70 ng/Lであり[1]、既分析法と同程度の感度が得られた。

3) ブランク水の検討

VOC(揮発性有機化合物)測定に用いるブランク水は、コンタミネーションを避けるために一般的に市販のミネラルウォーターが用いられることが多い。当初測定に

表2 装置検出下限値(IDL)の算出結果

物質名	シクロヘキサン	イソプロペニルベンゼン
試料量(L)	0.005	0.005
注入液濃度(ng/mL)	0.0050	0.0050
結果1(ng/mL)	0.00514	0.00516
結果2(ng/mL)	0.00521	0.00523
結果3(ng/mL)	0.00522	0.00510
結果4(ng/mL)	0.00561	0.00567
結果5(ng/mL)	0.00490	0.00525
結果6(ng/mL)	0.00514	0.00506
結果7(ng/mL)	0.00496	0.00514
平均値(ng/mL)	0.00517	0.00523
標準偏差(ng/mL)	0.000230	0.000205
IDL(ng/mL)	0.00089	0.00080
IDL試料換算値(ng/L)	0.89	0.80
S/N	21.9	23.3
CV(%)	4.4	3.9

表 3 各ミネラルウォーター中のシクロヘキサンおよびイソプロペニルベンゼン濃度

製品名	メーカー	種類	採水地	シクロヘキサン		イソプロペニルベンゼン	
				面積	濃度 (ng/L)	面積	濃度 (ng/L)
製品A	X社	鉱泉水	海外	118	<0.89	0	<0.80
製品B	Y社	深井戸水	国内	151	<0.89	0	<0.80
製品C	Z社	鉱水	国内	7044	18.4	0	<0.80
製品D	V社	鉱水	国内	46	<0.89	0	<0.80

用いたミネラルウォーター（製品 A）から僅かにシクロヘキサンのピークが検出されたため、市販の数種のミネラルウォーターを購入してブランク水の検討を行った。結果を表 3 に示す。

製品 C を除く 3 種類は、シクロヘキサンはいずれも IDL 未満であった。今回は、その中でも一番面積の小さかった製品 D をブランク水として用いることとした。また、イソプロペニルベンゼンについては測定した 4 種類ともピークは検出されなかった。

4) 分析方法の検出下限値及び定量下限値の算出

シクロヘキサンとイソプロペニルベンゼンの分析方法の検出下限値 (MDL: Method Detection Limit) 及び定量下限値 (MQL: Method Quantification Limit) を算出した。MDL 及び MQL の算出は、定量下限値付近の濃度を持つ試料 (MDL 測定用試料) を用いて実施され

表 4 分析方法の検出下限値 (MDL) および定量下限値 (MQL) の算出結果

物質名	シクロヘキサン	イソプロペニルベンゼン
試料	河川水	河川水
試料量 (L)	0.005	0.005
標準添加量 (ng)	0.025	0.025
試料換算濃度 (µg/L)	0.0050	0.0050
操作ブランク平均 (µg/L)	<0.00040	<0.0010
無添加平均 (µg/L)	<0.00040	<0.0010
結果1 (µg/L)	0.00491	0.00415
結果2 (µg/L)	0.00492	0.00399
結果3 (µg/L)	0.00518	0.00375
結果4 (µg/L)	0.00498	0.00398
結果5 (µg/L)	0.00508	0.00354
結果6 (µg/L)	0.00495	0.00432
結果7 (µg/L)	0.00491	0.00386
平均値 (µg/L)	0.00499	0.00394
標準偏差 (µg/L)	0.000103	0.000257
MDL (µg/L)	0.00040	0.0010
MQL (µg/L)	0.0010	0.0026
S/N	14.5	14.4
CV (%)	2.1	6.5
操作ブランク (n = 2)		
無添加平均 (n = 3)		

る。今回は、調査地点の隣接地である大川桜宮橋で採水した試料を用い、試料に各 5 ng/L 添加したものを 7 回分析し、MDL 及び MQL を算出した。MDL 及び MQL の算出は、以下の式に従った[2]。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, M} \times 2$$

$$MQL = 10 \times \sigma_{n-1, M}$$

* t (n-1, 0.05): 危険率 5%, 自由度 n-1 の t 値 (片側)。
n=7 の場合は 1.9432

$\sigma_{n-1, M}$: MDL 算出のための測定値の標準偏差

MDL 及び MQL の算出結果を表 4 に示す。シクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンの MDL は、それぞれ 0.40 ng/L 及び 1.0 ng/L、MQL はそれぞれ 1.0 ng/L 及び 2.6 ng/L であった。なお、既分析法の MDL の報告値はシクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンがそれぞれ 1.1 ng/L 及び 0.52 ng/L、MQL はそれぞれ 2.9 ng/L 及び 1.3 ng/L であり、MDL 及び MQL についても既分析法とほぼ同程度の感度が得られた。

また、本分析ではシクロヘキサンについて IDL (装置検出下限値) > MDL (分析方法の検出下限値) となった。化学物質の分析においては通常抽出、クリーンアップ、濃縮等の試料の前処理操作を必要とするため、前処理操作を経て算出される MDL 値の方が検量線の最低濃度の連続した機器分析によって得られる IDL 値より大きい値になると考えられる (IDL < MDL)。しかし、ページ&トラップ GC/MS を用いる分析では試料の前処理操作が一切必要ないことから、IDL と MDL の値が同程度となる場合もあると考えられた。

5) 河川水及び海水を用いた添加回収試験

シクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンを各 25 ng/L となるよう環境水に添加し、添加回収試験を行った。環境水は河川水及び海水について検討することとし、調査地点及びその隣接地である大川毛馬橋と安治川天保山渡 (汽水域) の水を用いた。結果を表 5 に示す。シクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンの回収率は河川水で 101% 及び 100%、海水で 95% 及び 96% であり、いずれも良好な回収率が得られた。

表 5 河川水および海水への添加回収試験結果

【河川水】 大川毛馬橋			【海水】 安治川天保山渡		
物質名	シクロヘキサン	イソプロペニルベンゼン	物質名	シクロヘキサン	イソプロペニルベンゼン
試料量 (L)	0.005	0.005	試料量 (L)	0.005	0.005
標準添加量 (ng)	0.125	0.125	標準添加量 (ng)	0.125	0.125
試料換算濃度 (μg/L)	0.025	0.025	試料換算濃度 (μg/L)	0.025	0.025
無添加平均 (μg/L)	<0.00040	<0.0010	無添加平均 (μg/L)	<0.00040	<0.0010
結果 1 (μg/L)	0.0255	0.0254	結果 1 (μg/L)	0.0239	0.0244
結果 2 (μg/L)	0.0253	0.0251	結果 2 (μg/L)	0.0238	0.0240
結果 3 (μg/L)	0.0245	0.0251	結果 3 (μg/L)	0.0238	0.0239
結果 4 (μg/L)	0.0261	0.0255	結果 4 (μg/L)	0.0229	0.0233
結果 5 (μg/L)	0.0247	0.0244	結果 5 (μg/L)	0.0241	0.0242
平均値 (μg/L)	0.0252	0.0251	平均値 (μg/L)	0.0237	0.0240
標準偏差 (μg/L)	0.00064	0.00043	標準偏差 (μg/L)	0.00046	0.00042
回収率 (%)	101	100	回収率 (%)	95	96
CV (%)	2.5	1.7	CV (%)	2.0	1.7
無添加平均 (n = 3)			無添加平均 (n = 3)		

6) 環境水の測定結果

環境水の測定結果を表 6 に示す。全ての調査地点において、シクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンともに MDL 未満であり、検出されなかった。シクロヘキサンについては、海域(大阪港、大阪港外、淀川河口)は面積値が約 100 程度のピークが検出されたが、河川水(大川毛馬橋)はピークが検出されなかった。イソプロペニルベンゼンについては、全ての地点においてピークは検出されなかった。

環境水中におけるシクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンの報告例は乏しい。シクロヘキサンについては昭和 54 年に公共用水域において環境省の調査が行われており、いずれも不検出であった(検出下限値 0.05~0.2 μg/L) [3]。特定の発生源としては、イタリアにおいて靴や皮革工場の接着剤にシクロヘキサンが使われており、作業員の曝露が報告されている[4]。また、日本においても接着剤(ほとんど唯一の溶剤成分としてシクロヘキサンを含む)の塗布作業を行っていたか、または塗布作業の近くで働いていた作業員のシクロヘキサン曝露について報告がある[5]。これらの報告では作業員の体内中(尿や血中)シクロヘキサン濃度と合わせて大気中のシクロヘキサン濃度が報告されており、シクロヘキサンは揮発性の有機溶剤であるため水系と比べて大気への放出が主であると考えられる。今回の調査では、大阪市域の環境水中においてシクロヘキサンは 0.40 ng/L 未満であり、非常に低濃度であることが分かった。

イソプロペニルベンゼンについては、1997 年と 2002 年に公共用水域において環境省の調査が行われており、いずれも不検出であった(検出下限値はそれぞれ 0.3 及び 0.01 μg/L [6, 7])。なお、イソプロペニルベンゼ

ンは化学物質排出把握管理促進法 (PRTR 法) の第一種指定化学物質であり、環境中への排出量が集計されている。同法に基づき集計された平成 25 年度における大阪府のイソプロペニルベンゼン届出排出量は 874 kg/年であり、そのうち 872 kg が大気へ、2 kg が公共用水域へ排出されるとしており、大気への排出量が 99.8%と圧倒的に多い結果であった[8]。また、毒性評価としては 3 省合同(経済産業省、厚生労働省、環境省)の化学物質審議会においてイソプロペニルベンゼンのリスク評価が実施されており、水生生物に対する毒性として PNEC (Predicted No Effect Concentration: 予測無影響濃度) 0.0060 mg/L が報告されている[9]。今回の調査では、大阪市域の環境水中においてイソプロペニルベンゼンは 1.0 ng/L 未満であり、PNEC の 1000

表 6 大阪市域の環境水中のシクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼン測定結果

試料採取地点	(ng/L)	
	シクロヘキサン	イソプロペニルベンゼン
1-1 大阪港上流	<0.40	<1.0
1-2 大阪港中流	<0.40	<1.0
1-3 大阪港下流	<0.40	<1.0
2-1 大阪港外東	<0.40	<1.0
2-2 大阪港外中央	<0.40	<1.0
2-3 大阪港外西	<0.40	<1.0
3-1 淀川河口右岸	<0.40	<1.0
3-2 淀川河口中央	<0.40	<1.0
3-3 淀川河口左岸	<0.40	<1.0
4-1 大川毛馬橋右岸	<0.40	<1.0
4-2 大川毛馬橋左岸	<0.40	<1.0
4-3 大川毛馬橋左岸上	<0.40	<1.0

分の1以下と非常に低濃度であることが分かった。

IV まとめ

化審法の優先評価化学物質であるシクロヘキサンと、同時分析が可能であるイソプロペニルベンゼンについて、大阪市域の環境水中濃度を測定した。ページ&トラップ GC/MS による測定において、シクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンのIDL(装置検出下限値)はそれぞれ0.89 ng/L及び0.80 ng/L、MDL(分析方法の検出下限値)はそれぞれ0.40 ng/L及び1.0 ng/Lであり、準拠した分析法と比べてほぼ同程度の感度が得られた。河川水及び海水を用いた添加回収試験の結果、回収率は95~101%であり、良好な回収率が得られた。2014年11月に大阪市域の海域9地点、河川3地点の計12地点で調査を行ったところ、全ての調査地点においてシクロヘキサン及びイソプロペニルベンゼンはいずれも検出されなかった。

謝辞 本研究は平成26年度環境省化学物質環境実態調査の一環として行いました。本調査の実施にあたり、海域調査において港湾局の皆さまのご協力を受けたことを記し、ここに深謝いたします。また、調査の実施においては当研究所の上野浩一氏、大島詔氏、藤田一貴氏、北羅晴久氏、白井雄也氏、芝田和知氏にご協力いただきましたことを合わせて深謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課. 平成25年度化学物質分析法開発調査報告書: 化学物質と環境; 2014. 33-61頁.
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課. 化学物質環境実態調査実施の手引き: 平成20年度版; 2009.
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課. 平成26年度化学物質環境実態調査: 受託希望調査参考資料.
- 4) Perico A, Cassinelli C, Brugnone F, Bavazzano P, and Perbellini L. Biological monitoring of occupational exposure to cyclohexane by urinary 1,2- and 1,4-cyclohexanediol determination. *Int Arch Occup Environ Health.* 1999; 72(2): 115-120.
- 5) Yasugi T, Kawai T, Mizunuma K, Kishi R, Harabuchi I, and Yuasa J, et al. Exposure monitoring and health effect studies of workers occupationally exposed to cyclohexane vapor. *Int Arch Occup Environ Health.* 1994; 65(5): 343-350.
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課. 平成10年版化学物質と環境; 1998.
- 7) 環境省水環境部水環境管理課. 平成13年度要調査項目測定結果.
- 8) 環境省, 集計表3.都道府県別の届出排出量・移動量, http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo_H25/4_summary_3.pdf (2015/6/25).
- 9) 資料2-1 リスク評価(一次)評価IIにおけるイソプロペニルベンゼンの評価結果(案)について, http://www.meti.go.jp/committee/summary/0003776/pdf/h26_01_02_01.pdf (2015/6/25).