

環境中におけるニトリル化合物の 分析法に関する研究

沼田 一 田中 久 笠井 中

緒 言

BHC, DDT, PCB等化学物質による地球的規模での環境汚染が明らかになるに伴い, 化学物質と環境という問題に対し国際的に関心が寄せられてきた。OECD(経済協力開発機構)内の環境委員会は1974年「化学物質の環境に対する潜在的影響の評価」について, 1977年には「化学物質の人及び環境に対する影響を予測する手続の必要事項に関するガイドライン」を勧告, 化学物質審査, 規制国際標準化の必要性を強調している¹⁾。我が国でも, 1973年「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」の制定を機に, とくに難分解性, 蓄積性, 生物濃縮性, 生産量あるいは使用量の多い化学物質に対し, 能率的, 体系的に環境での安全性を点検するための調査いわゆるケミカルアセスメントが1974年以降, 環境庁を中心とし進められてきた²⁾。この計画では数万点に及ぶ化学物質の中から問題となる化学物質を段階的に追いつめる方式(ステップシークエンス方式)がとられており³⁾, この中でニトリル化合物が調査対象物質として挙げられている。このことから今回これらニトリル化合物に対し, 環境(水質・底質)中における分析手法について検討を行ったので報告する。

実験材料並びに方法

1. ニトリル化合物

分析の対象とした化学物質は, アクリロニトリル, アセトニトリル, イソブチロニトリル, アジポニトリル及びアゾビスイソブチロニトリルの5成分であり, その性状を表1に示した³⁻⁵⁾。特にアクリロニトリルはアクリル系合成繊維や合成ゴム製造に大量に使用され, かつ毒性が高く, その作業者に対する健康障害が知られている⁶⁾。

2. 実験操作

(1) アクリロニトリル, アセトニトリル, イソブチロニトリル

a) 前処理

(水質) 検水1 lを蒸留フラスコ(図1, A)中に採

取, あらかじめ直火で約10~20分間加熱, 軽く沸とうが開始した後, N_2 を0.3~0.5 l/分の割合で導入, この条件下で更に20分間加熱蒸留を続ける。吸収液としてペンタン10 mlを用い, この吸接管(P)はドライアイス・エタノール浴(C)で十分冷却する。なお, 氷浴(B)は砕氷を詰め水分の移行を防止する。蒸留終了後, 吸接管を寒剤浴から取り出し室温に戻した後, ペンタンで10 mlとしたものを試験溶液とする。

(底質) 試料100 gに水250 mlを加え10分間振とう後ろ過する。同様な操作を更に1回繰り返した後, 得たる液を蒸留装置に移し, 以下水質と同様に操作を行う。

b) 定量操作

試験溶液5 μ lを日立063型ガスクロマトグラフ(検出器FID)に導入し, そのピーク高を求める。検量線は混合標準液(アクリロニトリル, アセトニトリル及びイソブチロニトリルそれぞれ20, 60, 10 μ g/mlを含有)を6, 4, 2 ml宛採取, ペンタンを加え10 mlとした液を用いて作成する。測定条件は表2に示した。

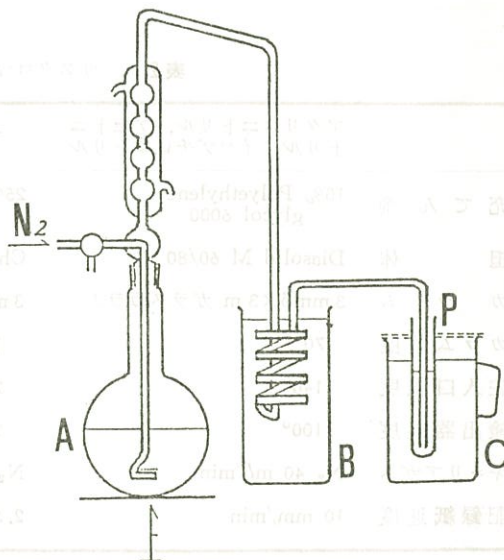


図1 ニトリル蒸留装置

表1 分析対象化学物質の性状

化合物	物性	用途	生産量	作用
アクリロニトリル $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	mol wt 53.06 bp 77.3 mp -82	アクリル系合成繊維, 合成ゴム, 接着剤, 塗料, 繊維の樹脂加工等の原料または中間体	633,367 トン (1976)	LD ₅₀ ラット(経口) 93mg/kg 法規: 労安法, 毒劇法 ACGIH
アセトニトリル CH_3-CN	mol wt 41.05 bp 81.6 mp -44.9	有機合成中間体 有機溶媒 動植物油脂の抽出 合成繊維等の製造原料		LD ₅₀ ラット(経口) 3800 mg/kg 法規: 毒劇法 ACGIH
イソブチロニトリル $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CN}$	mol wt 69.11 bp 103.85 mp -71.5	農薬, 有機合成原料	約 350トン (1976)	LD ₅₀ ラット(経口) 100 $\mu\text{l}/\text{kg}$
アジポニトリル $\text{NC}\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CN}$	mol wt 108.14 bp 295 mp 0-1	ナイロン, サビ止め剤 ゴムの加硫速進剤等の中間体		LD ₅₀ マウス(腹腔) 40 mg/kg
アゾビスイソブチロニトリル $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{NC}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CN} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	mol wt 164.21 dec 107	ゴム, 合成樹脂の発泡剤 ビニール化合物重合の誘発剤, 有機合成原料		LD ₅₀ マウス(経口) 700 mg/kg

労安法: 労働安全衛生法 毒劇法: 毒物及び劇物取締法

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists の有害物質許容濃度 (1976) 年に定められている化学物質

表2 ガスクロマトグラフィー 測定条件

	アクリロニトリル, アセトニトリル, イソブチロニトリル	アジポニトリル	アゾビスイソブチロニトリル
充てん剤	10% Polyethylene glycol 6000	25% LAC-2-R-446 +2% H ₃ PO ₄	25% LAC-2-R-446 +2% H ₃ PO ₄
担体	Diasolid M 60/80	Chromosorb W 30/60	Chromosorb W 30/60
カラム	3 mmφ×3 m ガラスカラム	3 mmφ×2 m ガラスカラム	3 mmφ×3 m ガラスカラム
カラム温度	70°	170°	150°
注入口温度	140°	220°	200°
検出器温度	100°	200°	200°
キャリアガス	N ₂ 40 ml/min	N ₂ 60 ml/min	N ₂ 56 ml/min
記録紙速度	10 mm/min	2.5 mm/min	5 mm/min

(2) アジポニトリル

a) 前処理

(水質) 検水 2 l を分液漏斗中に採取，塩化ナトリウム 200 g を加え，抽出溶媒としてクロロホルム 100 ml を用いて 15 分間振とう後静置，同様の抽出操作を更に 1 回繰り返す。クロロホルム抽出液は硫酸ナトリウム(無水) 10 g をつめたクロマト管 (2 × 30 cm) を通して脱水後，ロータリーエバポレーターを用い 40°C 以下で 1 ~ 2 ml 程度にまで減圧濃縮する。残留クロロホルムを窒素ガス気流中で除去後エタノール 1 ml に溶解する。

(底質) 試料 100 g を 300 ml 共栓ナス型フラスコ中に秤取，メタノール 100 ml を加えて 30 分間振とうする。静置後，上澄液をろ過 (ろ紙 No. 5 B)，残留物は再びメタノール 100 ml を加え同様に抽出操作を行う。メタノール抽出液は減圧下溶媒を留去後，得た残留液に水 100 ml を加え分液漏斗中に移す。この水溶液に塩化ナトリウム 20 g を加え，抽出溶媒としてクロロホルム 50 ml を用いて 15 分間振とう後静置，同様にクロロホルムを用いて抽出操作を更に 1 回繰り返した後，以下水質と同様な操作を行いエタノール 1 ml に溶解する。

b) クリーンアップ

前項の操作によって得たエタノール抽出液をフロリジルカラム (150°C，2 時間加熱後，デシケーター中で 1 時間放冷した活性フロリジル 5 g に n-ヘキサン 30 ml を加えスラリーとした後，クロマト管 1 × 30 cm 中に充てんして作成) 上にのせ，更に n-ヘキサン，エタノール混液 (98 : 2) 少量を用いてフラスコを洗浄，洗液をカラム上にのせる。続いて n-ヘキサン，エタノール混液 (98 : 2) 90 ml を流し妨害物質を除去後，続いて，溶出剤 n-ヘキサン，エタノール混液 (1 : 1) 100 ml を流す。溶出液は減圧下溶媒を留去後，メタノール 2 ml に溶解して試験溶液とする。

c) 定量操作

試験溶液 5 μl を日立 063 型ガスクロマトグラフ (検出器 FID) に導入し，そのピーク高を求める。検量線は標準液 (1,000 μg/ml 含有アジポニトリル，メタノール液を 10 倍に希釈したもの) を 6，4，2 ml 宛採取，メタノールを加え 10 ml とした液を用いて作成する。測定条件は表 2 に示した。

(3) アゾビスイソブチロニトリル

a) 前処理

(水質) 検水 1 l を分液漏斗中に採取，塩化ナトリウム 300 g を加え抽出溶媒としてクロロホルム 100 ml を用いて 15 分間振とう後静置，同様の抽出操作を更に 1 回繰り返す。クロロホルム抽出液は硫酸ナトリウム(無水) 10 g をつめたクロマト管 (2 × 30 cm) を通して脱水後，

ロータリーエバポレーターを用い 40°C 以下で 1 ~ 2 ml 程度にまで減圧濃縮する。

(底質) 試料 100 g を 300 ml 共栓ナス型フラスコ中に秤取，クロロホルム 100 ml を加え 30 分間振とうする。静置後上澄液をろ過 (東洋ろ紙 No. 5 B)，残留物は再びクロロホルム 100 ml を加え同様に抽出操作を行う。クロロホルム抽出液は以下水質と同様に操作を行う。

b) クリーンアップ

前項の操作によって得たクロロホルム抽出濃縮液をシリカゲルカラム (130°C，1 昼夜加熱後，デシケーター中で 1 時間放冷した活性シリカゲル S-1，5 g に n-ヘキサン 30 ml を加えスラリーとした後，クロマト管 1 × 30 cm 中に充てんして作成) 上にのせ，更に n-ヘキサン少量を用いてフラスコを洗浄，洗液をカラム上にのせる。続いて n-ヘキサン 100 ml を流した後クロロホルム 150 ml を用いて溶出，最初の溶出液 50 ml をすて次いで 50 ~ 150 ml の溶出画分を採取する。この溶出画分は減圧下溶媒を留去後，残留クロロホルムを窒素気流中で除去後，メタノール 1 ml に溶解し試験溶液とする。

c) 定量操作

試験溶液 2 μl を日立 063 型ガスクロマトグラフ (検出器 FID) に導入し，そのピーク高を求める。検量線は標準液 (1,000 μg/ml 含有アゾビスイソブチロニトリル，メタノール液を 10 倍に希釈したもの) を 6，4，2 ml 宛採取，メタノールを加え 10 ml とした液を用いて作成する。測定条件は表 2 に示した。

結果並びに考察

1. 充てん剤の検討

従来，ガスクロマトグラフィーによるニトリル化合物分析のための充てん剤として，Lysyj⁷⁾ は 15% Craig polyester succinate を，Talmi ら⁸⁾ は 25% LAC-2-R-446+2% H₃PO₄ を用いて，各脂肪族ニトリル化合物を分離測定し，また日本化学繊維協会による空気中アクリロニトリルの標準測定法⁹⁾ では 15% Polyethylene glycol 6000 (PEG 6000) を採用している。また渡辺ら¹⁰⁾ は大気中有機シアン化合物の測定をこれら充てん剤と共に Porapac Q を用い，衛生試験法¹¹⁾ ではプラスチック製器具の材質試験法として Chromosorb 101 または Porapac Q を用いてアクリロニトリルの測定を行っている。今回，ニトリル化合物の分析に際し，これらの充てん剤と共に窒素化合物分析用充てんカラムとして知られている ECNSS-S，Apiezon L+Na Capronate，Amine 220，Silicon DC 550 および Porapac S について検討の結果，アクリロニトリル，アセトニトリルおよびイソブ

チロニトリルの低沸点ニトリル化合物に対しては PEG 6000 または Porapac S が、アジポニトリル および アゾビスイソブチロニトリルに対しては LAC-2-R-446 + H₃PO₄ または ECNSS-S (10%, Chromosorb W, 60/80) が適していることを認めた。PEG 6000 充てんカラムを用いた低沸点ニトリル化合物のクロマトグラムは図2に示したとおり3成分の分離定量が可能であるもののアセトニトリルの検出感度は低く、一方、Porapac S を用いた場合(ニトリル蒸留時の吸収剤としてイソオクタンを使用)、アセトニトリルの検出感度は約10倍程度上昇するが、一般に Porapac は低沸点炭化水素の測定カラムとしても用いられておること、また、溶媒の流出時間が長いこと、底質試料ではアセトニトリル、アクリロニトリルの Rt に近くピークが出現すること等の点、なお検討の余地が残されている。

2. クリーンアップ法の検討

(1) アジポニトリル

フロリジルカラムに対し、アジポニトリル 1,000 μ g お

よび 100 μ g 添加試料を用い、溶出溶剤 100 ml を流してその回収試験を行った結果、クロロホルム、メタノールまたは n-ヘキサン、エタノール混合溶剤(1:1)では100%の回収率を示し、次いで、イソオクタン 70%、ベンゼン 11%であった。また、n-ヘキサン或いは n-ヘキサン、エタノール混合溶剤(98:2, 95:5)ではアジポニトリルの溶出は認められなかった。

(2) アゾビスイソブチロニトリル

クリーンアップのためのカラムとしてフロリジル、活性アルミナ 200#, シリカゲルおよびシリカゲル S-1 を用い、130°C、一昼夜加熱して活性化したもの、およびこれに10%含水させ活性を低下させた充てん剤について検討した結果、表3に示したとおり、シリカゲル S-1カラムおよび溶出剤としてクロロホルム使用条件下で良好な結果が得られ、また、この場合の溶出画分は 50~125 ml の範囲で回収率80%以上を示していた(表3, 4)。

3. 回収試験および検出下限

アクリロニトリル、アセトニトリルおよびイソブチロ

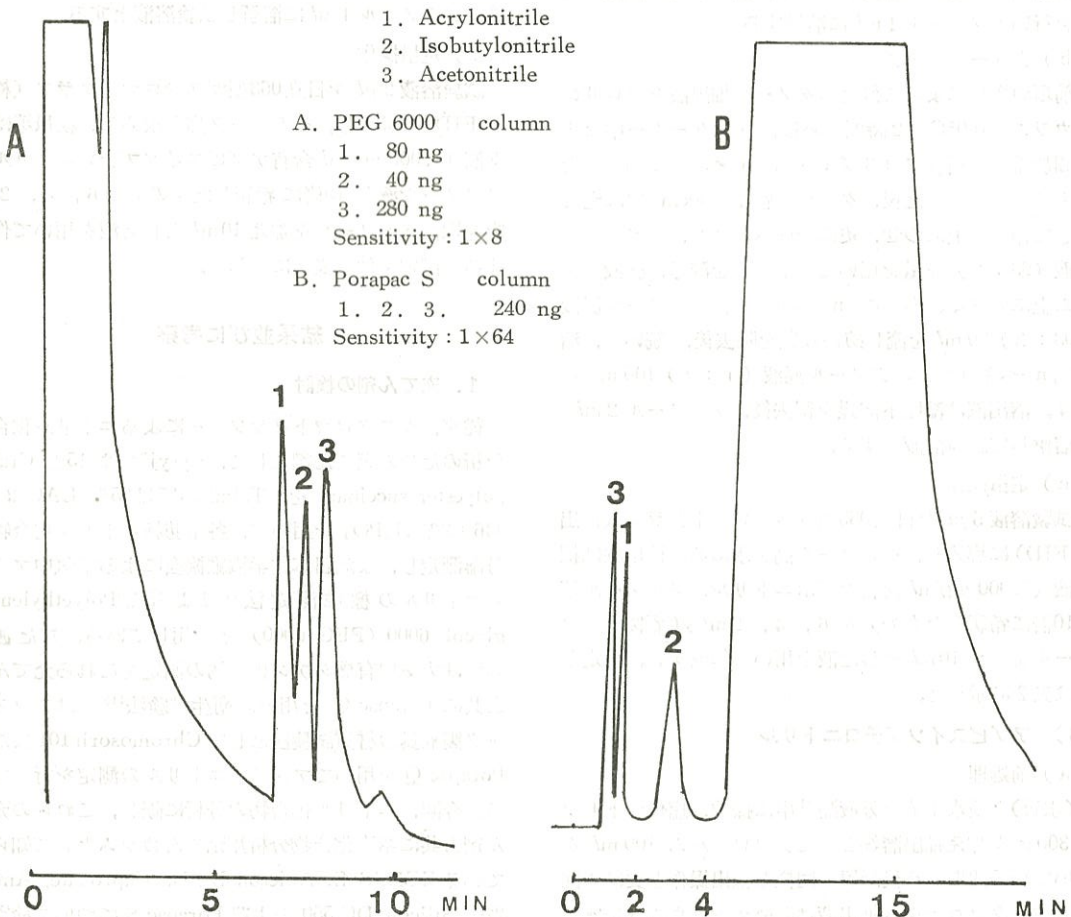


図2 ニトリル化合物のガスクロマトグラム

表3 アゾビスイソブチロニトリルの回収試験

溶出剤 含水率%	n-ヘキサン		クロロホルム		メタノール	
	0	10	0	10	0	10
充てん剤						
フロリジル	% 60.8	% 0.5	% 63.8	% 56.8	% 62.6	% 96.8
シリカゲル	61.6	0.	66.0	67.9	69.5	68.3
活性アルミナ	59.1	22.5	76.1	73.2	63.9	67.6
シリカゲル S-1	0.	0.	97.7	96.7	94.6	94.1

(500 µg 添加による回収率)

表4 シリカゲル S-1 カラムによるアゾビスイソブチロニトリルの回収試験

溶出剤	画分		計
	50~75ml	75~125ml	
クロロホルム	22.1%	58.3%	80.4%
	24.8	63.4	88.2

(500 µg 添加による回収率)

表5 ニトリル化合物の回収試験成績

試料 化合物	添加量 回収	精製水				河川水			底質	
		10	1	0.2	0.1 (mg/l)	10	1	0.2 (mg/l)	10	0.1 (µg/g)
アクリロニトリル	回収率%	94.4	95.5	—	90.9	93.7	94.9	—	95.2	87.7
	cv %	4.29	4.83	—	12.77	2.81	7.95	—	3.72	11.06
	n	12	10	—	18	5	5	—	12	5
アセトニトリル	回収率%	58.3	63.3	—	51.7*	—	—	—	61.4	—
	cv %	5.63	20.7	—	23.05	—	—	—	8.37	—
	n	6	14	—	9	—	—	—	5	—
イソブチロニトリル	回収率%	95.7	97.3	—	94.8	—	—	—	91.5	99.0
	cv %	10.26	4.46	—	2.15	—	—	—	6.21	—
	n	7	11	—	5	—	—	—	5	2
アジポニトリル	回収率%	—	94.5	—	—	—	—	—	—	92.4
	cv %	—	4.9	—	—	—	—	—	—	2.6
	n	—	5	—	—	—	—	—	—	4
アゾビスイソブチロニトリル	回収率%	—	95.9	99.5	—	—	93.1	97.9	—	97.3
	cv %	—	4.5	4.5	—	—	4.3	4.5	—	—
	n	—	5	5	—	—	4	5	—	2

*充てんカラム Porapac S を用いて測定

表6 ニトリル化合物の検出下限値

試料 化合物	水質 µg/l	底質 µg/g
アクリロニトリル	20	0.2
アセトニトリル	120	1.2
イソブチロニトリル	10	0.1
アジポニトリル	10	0.1
アゾビスイソブチロニトリル	10	0.1

ニトリルに対し、ニトリル蒸留装置（辰濃ら¹³⁾の蒸留装置—塩化ビニルモノマー測定用—を改良したもの）を用いてストリッピング法によって回収試験を行った結果、表5に示したようにアセトニトリルを除き、良好な結果が得られ、また、アジポニトリル、アゾビスイソブチロニトリルも同様で、本法は環境試料に対する測定法としての適用が可能であることを認めた。

本法による各ニトリル化合物の検出下限値は表6に示したとおり、アセトニトリルを除いて水質では10~20 µg/l、底質では0.1~0.2 µg/gであり、この測定値を用いて本県の環境試料に対して調査を行った結果は各成分共に検出下限値以下であった¹⁴⁾。しかしながら、一般に化学物質による環境汚染追跡調査のための検査同定法はppb-pptを対象とする分析手段が要求され、この点から最近GC-MS法が極めて有効な手段として新たに登場してきた^{15,16)}。小田ら¹⁷⁾はこの手段により団地処理排水中からメチルアジポニトリルの存在を確認しており、今後、ニトリル化合物等窒素化合物に対しては、更に高感度の検出器FTD (Flame Thermionic Detector) 等を用いて調査することが望ましいものと考えている。

結 論

環境中（水質、底質）におけるニトリル化合物の汚染調査を目的としその分析手法について検討しつぎの結果を得た。

1) アクリロニトリル、アセトニトリルおよびイソブチロニトリルは、ニトリル蒸留装置を用いて蒸留後、ガスクロマトグラフィー（検出器：FID、充てん剤10% PEG 6000）で測定することにより、アセトニトリルを除き良好な回収成績を示し、その検出下限値は水質10~20 µg/l、底質0.1~0.2 µg/gであった。

2) アジポニトリルおよびアゾビスイソブチロニトリルは、クロロホルムで抽出後、前者はフロリジルカラム

により、後者はシリカゲルS-1カラムを用いてクリーンアップを行い、次いでガスクロマトグラフィー（検出器：FID、充てん剤：25% LAC-2-R-446+2% H₃PO₄）で測定することにより良好な回収成績を示し、その検出下限値は水質10 µg/l、底質0.1 µg/gであった。

文 献

- 1) 環境庁：昭和53年度版環境白書，71~91
- 2) 藤井正美：公害と対策 14, 242~250 (1978)
- 3) The Merck Index 19th., (1976)
- 4) 後藤一穂，池田正之，原一郎編：産業中毒便覧，医歯薬出版 (1977)
- 5) 環境庁：ケミカルアセスメントアニュアルレポート 昭和53年，昭和54年
- 6) 桜井治彦，楠本昌子：労働科学 48, 273~282 (1972)
- 7) Lysyj, L. : Anal. Chem. 32, 771 (1960)
- 8) Talmi, Y. A., Levy, M., Vofsi, D. : J. Chromatog. 10, 417~420 (1963)
- 9) 日本化学繊維協会労働衛生研究会編：アクリロニトリル障害管理指針，46~59 (1969)
- 10) 渡辺一仁ら：日本公衛誌 26, 77~85 (1979)
- 11) 衛生化学 24, A70~71 (1978)
- 12) 日本環境協会：化学物質環境調査分析方法報告書，昭和53年4月，114
- 13) 辰濃 隆，佐藤美恵子，谷村顕雄：衛生試報 94, 133~135 (1976)
- 14) 業務報告：本誌 21, 25 (1977), 22, 21 (1978), 23, 24 (1979)
- 15) 秋山 高ら：公害と対策 14, 282~294 (1978)
- 16) 環境庁保健調査室監修：化学物質環境分析手法，45~57，講談社 (1980)
- 17) 小田国雄，加藤敬香，近藤正臣：日本公衛誌 26, 236~244 (1979)