

## 環境中におけるフタロニトリルの分析法について

田中 久 沼田 一

さきに、合成繊維、合成ゴム等の製造原料として大量に使用され、また毒性の高いアクリロニトリル、アセトニトリル等の脂肪族系ニトリル化合物について、環境汚染状況を把握する目的で、その分析手法について検討を行い、その結果を報告した<sup>1)</sup>。

今回は、農薬、染料等の製造原料として生産量が多くなるとともに、難分解性といわれている *o*-, *m*-, *p*-フタロニトリル (図1) の芳香族系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。

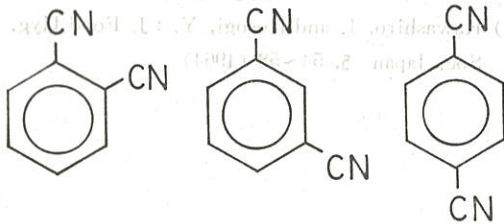


図1 *o*-, *m*-, *p*-フタロニトリル

### 試験方法

#### 1. 試 薬

各試薬は特級品を使用、また、ワコーゲルC-100は130°Cで一昼夜活性化後、約1時間デシケーター中で放冷後使用に供した。

#### 2. 装 置

大型振とう器：理研式MW2型

ガスクロマトグラフ：日立 063型FID

#### 3. 操 作

〔前処理〕

水質：試料水 1 l を 2 l 分液ロート中に採取し、これに塩化ナトリウム 350 g を加えた後、抽出溶媒としてクロロホルム 100 ml を加え、振とう抽出を行う。更にクロロホルム 100 ml を用い同様な操作を繰り返した後、抽出液を合わせる。クロロホルム抽出液は無水硫酸ナトリウム充てんカラム (クロマト管：20φ×300 mm 10 g を充てん) を通して脱水ろ過する。ろ液はロータリーエバポレーターを用い40°C以下で、約1~2 ml になるまで溶媒を留去し、更に残留物を窒素気流中で揮散乾燥後、得た残留物をベンゼン約 2 ml に溶解する。

底質：湿試料 100 g を、300 ml ナス型フラスコ中に採取、抽出溶媒としてクロロホルム 100 ml を加え、60~65°C の水浴上で還流抽出を行う。冷却後、ろ過 (No. 5 C ろ紙) 残留物はクロロホルム約 30 ml を用いて洗浄し、洗液はろ液に合する。クロロホルム抽出液は無水硫酸ナトリウム充てんカラムで脱水後、以下、水質と同様に操作を行う。

〔クリーンアップ〕

前項の操作によって得たベンゼン溶液をシリカゲルカラム (クロマト管：10φ×300 mm、活性ワコーゲルC-100 を 5 g 充てん) 上にのせ、これに *n*-ヘキサン・ベンゼン (1+1) を、流速約 2 ml/分 の速度で 100 ml 流し、妨害物質を除去後、続いてベンゼン 100 ml を流して溶出液を採取、溶媒は減圧下留去し、約 1~2 ml に濃縮後、窒素気流中で溶媒を揮散乾燥させる。この残留物にベンゼン 2 ml を正確に加えて試験溶液とし、その 2 μl をガスクロマトグラフに導入する。

〔検量線の作成〕

*o*-, *m*-, *p*-各フタロニトリル 0.5 g を正確に秤取、ベンゼンを加えて 50 ml とした後、この調製液をそれぞれ 10 ml 宛採取、混合しベンゼンを加えて全量 100 ml とする。この混合標準原液 1 ml 中には *o*-, *m*-, *p*-標準物質 1,000 μg を含有する。測定に際し 20~100 μg のベンゼン標準液を調製、その 2 μl を装置に導入、そのピーク高から、検量線を作成する (図2, 図3)。

〔ガスクロマトグラフィ条件〕

カラム管：ガラスカラム 3 mm φ×3 m

充てん剤：25% LAC-2R-446+2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Chromosorb W (NAW) 30/60

カラム温度：190°C

注入口温度：240°C

検出器温度：240°C

キャリアーガス：窒素 50 ml/分

チャートスピード：2.5 mm/分

〔定量下限値〕

本操作法による、*o*-, *m*-, *p*-各フタロニトリルの検出下限値は 5 ng であり、水質の場合 0.005 mg/l、底質 0.05 μg/g である。

## 結果と考察

### 1. 測定法の検討

#### (1) 抽出溶媒

さきに、山本らは環境中におけるo-およびm-フタロニトリル等多くの含窒素化合物の分析手法について検討、水試料はクロロホルム抽出により、底質試料は、n-ブ

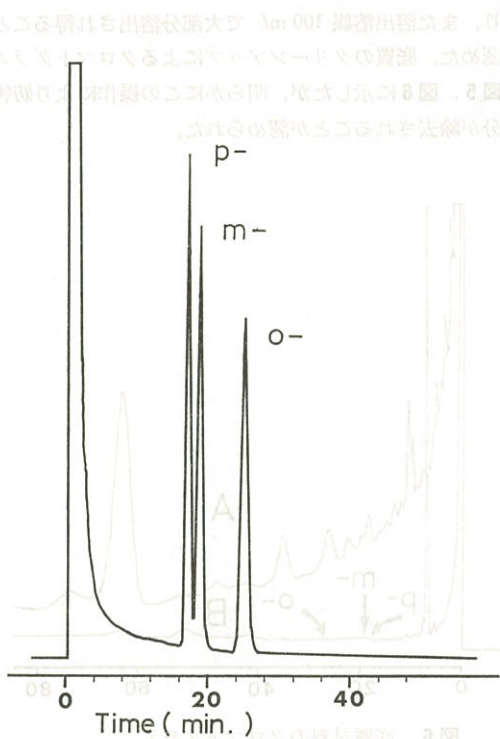


図2 フタロニトリルのクロマトグラム  
(標準物質：200ng)

タノール・メタノールで抽出し、フロリジルカラムで妨害物質を除去後、GC/MS (MID) で測定する方法を報告している<sup>2)</sup>。今回は、p-フタロニトリル(テフタロニトリル)を含む、フタロニトリル各異性体について、ガスクロマトグラフィーによる同時定量法の検討を行った。抽出溶媒として、山本らと同様クロロホルムと共にベンゼンについて検討したところ、両抽出溶媒共に

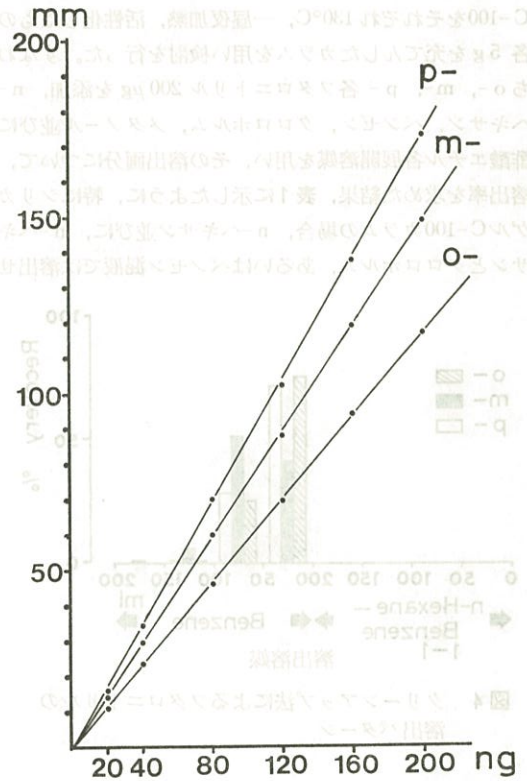


図3 o-, m-, p-フタロニトリルの検量線

表1 フタロニトリルのクリーンアップ法の検討

溶出剤	化合物	活性アルミナ			フロリジル			シリカゲル			シリカゲルS-1			シリカゲルC-100		
		o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-	o-	m-	p-
ヘキサ	ン	103	103	104	95.2	95.3	96.1	94.9	92.4	95.2	0	0	0	0	0	0
ヘキサ	ン クロロホルム (9+1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0
ヘキサ	ン ベンゼン (1+1)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0	0
クロロホルム		—	—	—	—	—	—	—	—	—	95.4	94.4	93.3	117	113	117
ベンゼン		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	106	104	106
メタノール		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94.6	88.7	89.8
酢酸エチル		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	103	104	104

添加量：200 μg 溶出剤：100 ml 測定値：溶出率 (%)

抽出効率に差異は認められなかったが、今回は操作上、簡便性の点から、溶媒としてクロロホルムを使用し抽出操作を行った。また、底質試料についても直接クロロホルム抽出により、良好な回収試験成績を得たため、今回は、直接抽出法を採用した。

## (2) クリーンアップ法

フタロニトリルのクリーンアップ法として、活性アルミナ、フロリジル、シリカゲルS-1、およびシリカゲルC-100をそれぞれ130°C、一昼夜加熱、活性化したものを各5gを充てんしたカラムを用い検討を行った。すなわちo-, m-, p-各フタロニトリル200μgを添加、n-ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、メタノール並びに酢酸エチル各展開溶媒を用い、その溶出画分について、溶出率を求めた結果、表1に示したように、特にシリカゲルC-100カラムの場合、n-ヘキサン並びに、n-ヘキサドクロロホルム、あるいはベンゼン混液では溶出せ

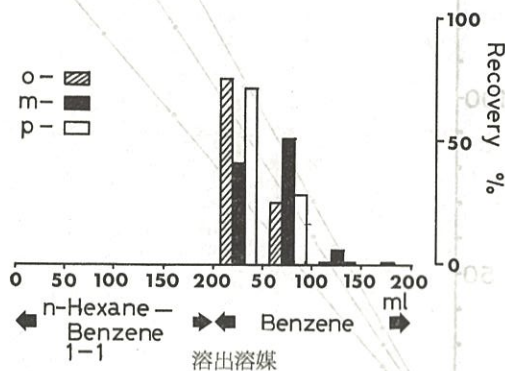


図4 クリーンアップ法によるフタロニトリルの溶出パターン

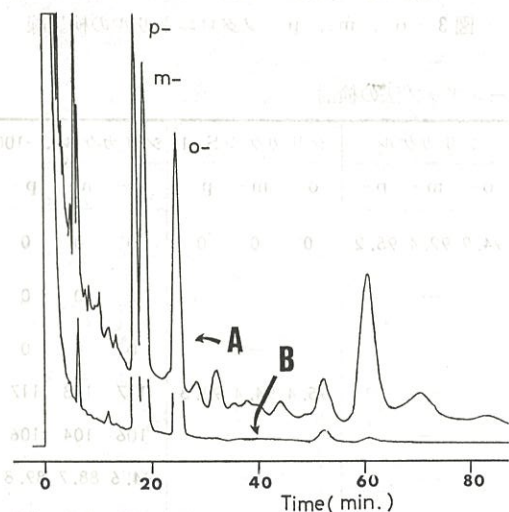


図5 底質に添加した時のクロマトグラム

A: クリーンアップ前 B: 後

ず、一方、クロロホルム、ベンゼン、メタノールまた酢酸エチル各単一溶媒で溶出することを知った。このことから、今回、クリーンアップ法として図4に示したように、シリカゲルC-100カラムを用い、n-ヘキサン・ベンゼン混液(1+1)を200ml流し妨害物質を除去後、ベンゼン200mlを流し、フタロニトリルの溶出パターンの検討を行った。この方法による、各化合物の総溶出量は、o-, m-, p-それぞれ100.6, 99.3, 108.3%であり、また溶出溶媒100mlで大部分溶出され得ることを認めた。底質のクリーンアップによるクロマトグラムを図5、図6に示したが、明らかにこの操作により妨害成分が除去されることが認められた。

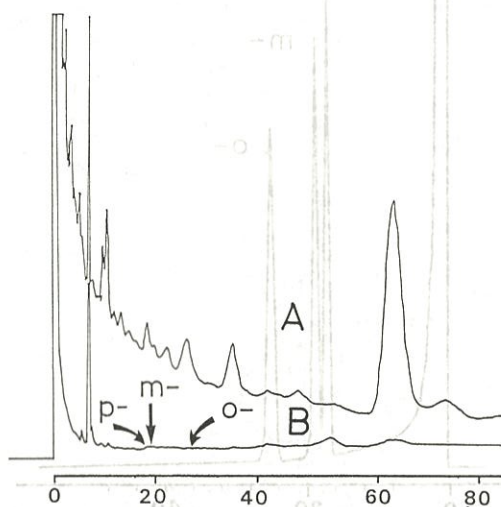


図6 底質試料のクロマトグラム

A: クリーンアップ前 B: 後

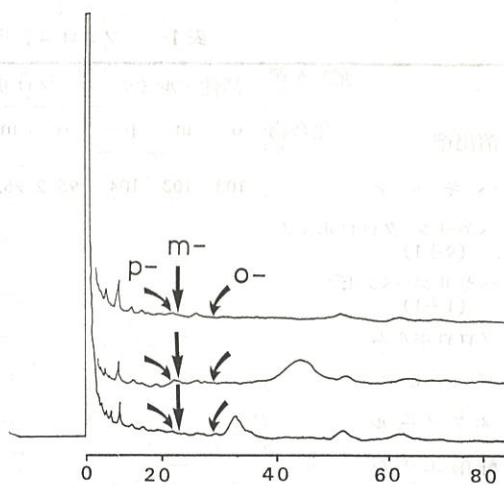


図7 河川試料のクロマトグラム

## 2. 回収実験

精製水、河川水および底質に o-, m-, p- 各フタロニトリルを添加、添加回収実験を行った結果、表 2 に示したように、水試料の場合、平均 97% 以上の回収率を示したが、底質試料の場合、低濃度において回収率の低下が観察された。また底質試料の場合、0.2 mg/100g 添加試料を用い、クロロホルム抽出溶媒 100 ml を加えて、振とう抽出法(振とう時間 30 分)により、回収試験(n=5)を行った結果、その回収率は、o-80.5% (c.v. 3.4%) m-79.2% (c.v. 3.7%) p-79.3% (c.v. 3.7%) と、還流抽出法に比較し低い回収成績を示した。

表 2 フタロニトリルの回収試験

化合物	成績	添加量 (mg)		精製水 (l)		河川水 (l)		底質 (100g)	
		0.02	0.2	0.01	0.02	0.02	0.2		
o-	n	5	9	1	1	1	2		
	回収率 %	100	98.1	100	100	73.3	97.7		
	cv %	5.6	3.1	—	—	—	—		
m-	n	5	9	1	1	1	2		
	回収率 %	99.1	98.8	100	100	100	99.6		
	cv %	5.5	2.8	—	—	—	—		
p-	n	5	9	1	1	1	2		
	回収率 %	97.9	97.6	100	100	80.0	97.8		
	cv %	8.3	2.7	—	—	—	—		

河川水：BOD 16.9 mg/l

底質：含水率 23.8% 強熱減量 2.5%

## 3. 環境試料

山梨県において、甲府市内の都市排水が流入し最も水質汚濁の進行が著しい濁川(1980年度、流末平均 BOD 値 10.8 mg/l)の河川水および底質各 3 例に対し、フタロニトリルに対する調査結果は、図 6、図 7 に示したようにいずれも、定量下限値以下であった。

## まとめ

環境試料(水質、底質)に対する o-, m-, p- 各フタロニトリルの汚染状況を調査する目的で、その分析手法について検討、試料のクロロホルム抽出液をワコーゲル C-100 カラムでクリーンアップ後、ガスクロマトグラフ(検出器：FID、充てん剤：25% LAC-2R-446+2% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)で測定する方法は良好な成績を示し、その検出下限値は水質 5 μg/l、底質 0.05 μg/g であった。

## 文献

- 1) 沼田 一, 田中 久, 笠井 中: 山梨衛公研年報 23, 65~70 (1979)
- 2) 山本 武, 田窪芳博, 加藤敬香: 昭和52年化学物質環境調査分析方法報告書, 86~96 日本環境協会 (1978)

## 去 辞 集