

博士（地球環境科学） 永瀬 誠

学位論文題名

環境汚染物質等の微量分析法に関する研究

学位論文内容の要旨

現在、我々は、意図的に合成した化学物質および廃棄物の処理過程等において非意図的に発生した化学物質等の莫大な数の化学物質に囲まれて生活しており、発ガン物質、外因性内分泌かく乱化学物質等の有害化学汚染物質の影響を避けることのできない状況に置かれている。従って、これら有害物質の生物に対する毒性ならびに環境における使用および汚染実態を詳細に調べ、その削減を図らなければならないが、その際、使用および汚染実態の正確な把握のため、有害物質の簡便かつ精度の高い分析法が必要である。

本研究では、環境における悪臭の主要成分であるトリメチルアミン、優れた消毒・殺菌剤として医療器具類の消毒に多用されるとともに化学原料としても広く使用されているエチレンオキシド、食品添加物として用いられている亜硫酸塩および船底塗料やプラスチックの安定剤として大量に使用されている有機スズ化合物等の分析法の開発を行った。本論文は、それらの結果をまとめたもので、全9章から構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第1章は序論であり、本論文で取り上げた環境汚染物質および食品添加物等の用途および毒性について言及するとともにその分析法の問題点と本研究の目的について述べた。

第2章では、悪臭成分としてのトリメチルアミンの分析法について検討した。その結果、大気中のトリメチルアミンを酒石酸塗布のガラスビーズに室温で選択的に捕集後、捕集管を加熱し、アンモニア水を加えることによりトリメチルアミンを脱離させ、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフに導入して定量する

分析法を開発した。

第3章では、環境大気および作業環境空気中のエチレンオキシドの分析法について検討した。その結果、試料中のエチレンオキシドをエチレンクロロヒドリンに変換し、ポーラスボリマービーズ (Tenax GC) に常温吸着後、加熱、脱離させて水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフで分析する方法を確立した。

第4章では、通気蒸留法とイオンクロマトグラフィーを組み合わせることにより食品中に残存する亜硫酸塩を簡便に分析できる方法について検討した。

第5章では、水中のジブチルスズおよびトリブチルスズ化合物を水素化すると同時に生成した水素化物を少量のヘキサンに攪拌抽出し、妨害物質を除去後、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフで定量する分析法を開発した。

第6章では、魚試料を水酸化カリウム-エタノール溶液で加水分解後、この溶液中のトリブチルおよびトリフェニル化合物をトルエンで抽出し、イオン交換樹脂で精製後、プロピル化し、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフで定量する分析法を開発した。

第7章では、加水分解法を用いた毛髪試料中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物の分析法について検討した。その結果、毛髪試料を水酸化カリウム-水-エタノール溶液で加水分解後、有機スズ化合物をトルエンで抽出し、イオン交換樹脂カートリッジカラムで精製後、有機スズ化合物をプロピル化し、さらにプロピル化物を Sep-Pak フロリジルカートリッジで精製後、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフで定量する分析法を確立できた。

第8章では、軟質ポリウレタンフォーム中のジブチルスズ化合物の分析法について検討した。その結果、軟質ポリウレタンフォームおよびそれに含まれるジブチルスズ化合物を硫酸に溶解後、ジブチルスズ化合物をトルエンで抽出し、この化合物をプロピル化後、精製し、炎光光度検出器付ガスクロマトグラフで分析する方法を開発した。

第9章では、以上の結果を総括している。

学位論文審査の要旨

主査教授 長谷部 清
副査教授 高杉光雄
副査教授 中村 博
副査教授 荒木義雄

学位論文題名

環境汚染物質等の微量分析法に関する研究

申請者は、環境汚染物質のうち、悪臭成分、食品添加物および環境ホルモン等のひとつである、有機スズ化合物に関する分析法を確立することを目的として、簡便で精度の高い分析法の構築を主体とする研究を行った。

大気中の悪臭成分、トリメチルアミンを酒石酸塗布のガラスビーズに室温で選択的に捕集後、捕集管を加熱して、アンモニア水を加えることによりトリメチルアミンを定量的に脱離させ、分析する方法、大気中のエチレンオキシドをクロマトグラフに活性なエチレンクロロヒドリンに変換し、ポーラスポリマービーズに常温吸着後、加熱、脱離させて分析する方法および食品添加物の亜硫酸塩から発生させた二酸化硫黄を通気蒸留法により食品中の亜硫酸塩を分析する方法を開発した。さらに、有害性が問題となっている有機スズ化合物について、海水、魚類、毛髪および軟質ポリウレタンフォーム等の多岐にわたる分析対象物における分析法を確立した。海水中のジーおよびトリブチルスズ化合物は、水素化ホウ素ナトリウムで水素化し、これを少量のヘキサンで同時に攪拌抽出する分析法、魚類試料を水酸化カリウム一エタノール溶液で加水分解後、試料中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物を分析する方法、毛髪を水酸化カリウム一水一エタノール溶液で分解後、毛髪中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物を分析する方法ならびに軟質ポリウレタンフォームに含まれるジブチルスズ化合物を分析する方法を考案した。

大気中のトリメチルアミンの分析に関しては、従来、液体酸素を使用する定温濃縮法が用いられていたが、分析操作が煩雑な上、水が凝縮するという問題点があった。著者の開発した方法では、大気中のトリメチルアミンを常温で選択的に捕集することが可能であり、また、加熱とアンモニア水の添加で、捕集したトリメチルアミンを脱離させ、ガスクロマトグラフに導入し、定量することができた。この方法により大気中のトリメチルアミンをきわめて簡便に分析することが可能となった。

大気中のエチレンオキシドの分析に関しては、沸点が低くポーラスポリマービーズに常温捕集が不可能な当該化合物をエチレンクロロヒドリンに変換することにより常温捕集法の適用を可能にした。このことによりポーラスポリマービーズを用いた常温捕集法の適用範囲を拡大した。

食品中の亜硫酸塩の分析に関しては、分析手法としてイオンクロマトグラフィ

ーを採用することにより妨害物質の除去のための装置を簡略化することができた。

海水中のジーおよびトリブチルスズ化合物の分析に関しては、攪拌抽出法を用いることによりジーおよびトリブチルスズ化合物を水素化ホウ素ナトリウムで水素化すると同時に少量のヘキサンに抽出できることを示した。なお、この際、発生した水素ガスにより有機スズ水素化物が揮散するが、少量のヘキサンが存在することにより揮散を防止できることを明らかにした。

魚類中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物の分析に関しては、試料を水酸化カリウム一エタノール溶液で加水分解する際の最適条件を検討し、トリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物が安定な加水分解条件を確立した。また、イオン交換樹脂を用いた妨害物質の除去法を検討し、実用化できた。さらに、魚類中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物の汚染レベルを明らかにした。

毛髪中のトリブチルスズおよびトリフェニルスズ化合物の分析に関しては、毛髪試料の加水分解に水酸化カリウム一水ーエタノール溶液を使用し、水の存在が加水分解を促進すること、また、逆に過剰の水の存在は有機スズ化合物を分解することを明らかにし、加水分解の際の最適条件を構築した。さらに、イオン交換樹脂を充てんしたカートリッジカラムおよびフロリジルを充てんしたカートリッジカラムを用いて妨害物質の除去が可能であることを明らかにした。

軟質ポリウレタンフォーム中のジブチルスズ化合物の分析に関しては、軟質ポリウレタンフォームが硫酸に溶解することを利用し、ジブチルスズ化合物を硫酸中に溶出後、トルエンで抽出できることを示した。また、シリカを充てんしたカートリッジカラムを用い、妨害物質の除去を行えることを見いだした。さらに、軟質ポリウレタンフォーム中のジブチルスズ化合物の大部分は、無機スズ(IV)化合物に変化していることを明らかにした。

以上のように、本研究は長年にわたる環境汚染物質の分析法の確立と環境汚染の実態を解明した。得られた知見は、今後の環境汚染物質の同定・定量および環境評価と予知に大きく貢献することが期待される。

よって、審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに充分な資格を有するものと判断した。