



# Geochemical and environmental studies on chlorinated organic compounds based on chlorine stable isotope analysis

沼田, 雅彦

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2001-03-31

(Date of Publication)

2009-07-22

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2261

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002261>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【230】

氏 名・(本 籍) 沼田 雅彦 (神奈川県)

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 博い第157号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の 日 付 平成13年3月31日

【学位論文題目】

**Geochemical and environmental studies on chlorinated organic  
compounds based on chlorine stable isotope analysis**

(塩素安定同位体分析による有機塩素化合物の地球化学的動態の解明)

審 査 委 員

主査 教授 中村 昇

教授 河本 洋二 教授 兵頭 政幸

助教授 寺門 靖高

## 1. 研究の目的

有機塩素化合物は一般に環境中で分解されにくいことから、大気・水・土壌等の媒体を介して多様な環境問題を引き起こしており、それらの環境中での動態を明らかにすることが重要な課題となっている。同位体比は様々な物質の地球化学サイクルを明らかにする上で有効な指標となっているが、自然界での同位体比の変動範囲が小さく、感度・精度の高い同位体測定法が近年まで存在しなかった塩素については研究例が限られていた。

そこで本研究では、塩素安定同位体比の精密測定技術を有機塩素化合物、特に土壌・地下水汚染物質である有機塩素系溶剤の環境中での動態の解明に役立てる試みを行った。また同時に、塩素同位体分析技術の地球外試料（隕石）への適用についても基礎的な検討を行った。

## 2. 表面電離型質量分析計による無機塩素化合物の塩素安定同位体比測定

本研究は環境汚染物質や地球外試料の分析を目的としているため、高感度な表面電離型質量分析計によって塩素同位体比の測定を行った。そしてまず同位体比測定方法確立のために、塩素安定同位体比の基準となる海水や無機塩化物試薬についての測定を行った。

[分析試料] 東京大学海洋研白鳳丸航海 KH-98-1 で採取した太平洋の海水試料（採取場所、深さの違う7試料）および瀬戸内海の海水試料、製造元や種類の異なる無機塩素化合物の試薬7種を試料毎にそれぞれ3~25回ずつ測定した。

[試料の前処理] 海水・試薬水溶液に含まれる塩化物イオンは硝酸および硝酸銀を添加して塩化銀として回収した。塩化銀をアンモニア水に溶解後、金属マグネシウムにより銀を還元除去した。続いて過剰なアンモニアを蒸発乾固により除去して得られた塩化マグネシウムをセシウム型陽イオン交換樹脂カラムに通過することで、最終的に塩化セシウムを得た。

[質量分析法] 表面電離型質量分析計では、安定同位体が2個しか存在しない塩素について同位体比測定時の質量分別効果補正を行うことができない。本研究では質量分析計 Finnigan MAT Model 262 を用いて塩化セシウムより生じる高質量数の分子イオン  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$  のイオン電流をスタティックモードで測定し、質量分別効果を最小限に押さえた。塩化セシウムとして回収した試料 (Cl として  $2\mu\text{g}$ ) を高純度グラファイト粉末と共にタンタルフィラメント上に塗布し、真空中で加熱した際に生じる  $\text{Cs}_2^{35}\text{Cl}^+$  ( $m/z=301$ ) と  $\text{Cs}_2^{37}\text{Cl}^+$  ( $m/z=303$ ) の比を約100分間(20~25ブロック、400~500スキャン)測定した。

[結果] 塩素同位体の繰り返し測定精度は、標準偏差 ( $1\sigma_{sp}$ ) として 0.1~0.3% であった。海水試料の塩素同位体比の採取場所や深さによる違いは本分析法の誤差範囲内であり、最も測定数の多い試料の繰り返し測定により得られた塩素同位体比は  $0.319794 \pm 0.000051$  ( $n=25$ ) となった。

これを塩素同位体比の基準値 (Standard Mean Ocean Chloride: SMOC:  $\delta^{37}\text{Cl}=0\%$ ) とすると、各試薬の同位体比は $\delta$ 値として -2.5~+2% となった。

(氏名：沼田雅彦 No. 2)

$$\delta^{37}\text{Cl} = [(R \text{ sample} / R \text{ seawater}) - 1] \times 1000 (\%) \quad (R : ^{37}\text{Cl} / ^{35}\text{Cl})$$

なお、試薬の塩化セシウムはイオン交換等の前処理を行わずにその同位体比を測定することが可能であることから、実験室内での（二次）標準物質として用いることとした。

### 3. 有機塩素化合物の同位体比測定法の確立

有機塩素系溶剤による地下水汚染が明らかになった場合、その汚染源を突き止めることは困難であることが多い。しかし有機塩素化合物の同位体組成を分析することで汚染源の特定・汚染経路の追跡などが可能になるのではないかと考えられる。すなわち有機塩素系溶剤の合成過程で塩素は同位体分別を受けると考えられるので、原料・合成工程などの違いにより、同一の化合物であっても同位体比に相違がみられるものと予想された。

[分析試料] 複数の試薬会社より入手した有機塩素化合物（クロロエチレン類・クロロメタン類・クロロエタン類 10 種、計 20 ロット）を試料とした。

[試料の前処理法] 試料はトルエンに溶解し、窒素雰囲気下でピフェニルナトリウム試薬の添加により有機態塩素を塩化物イオンとして遊離させ、これを硝酸などで抽出した。この塩化物イオンを前述の処理法で塩化セシウムに転換し、活性炭処理によってイオン化を阻害する有機物を除いた上で、同位体比測定用試料とした。

[結果] 本測定法の精度は外部誤差として 0.12~0.43%(1 $\sigma_{90}$ )であった。各種有機塩素系溶剤の塩素同位体比は-5 から+3%の $\delta$ 値を示し、異なる化合物間あるいは同一の化合物でも製造元・製造時期の異なるロット間で塩素同位体比に有意な差がみられる場合があった。各試薬についての製造元・製造時期・合成法に関する具体的な情報が得られなかったため同位体比変動の原因について検討を行うことはできなかったが、塩素同位体比の精密測定結果を有機塩素化合物の汚染源特定などへ利用することが基本的には可能であることを示すことができた。

複数の有機塩素化合物が共存している場合、化合物別の塩素同位体比を測定する技術はこれまで報告されていなかったが、過マンガン酸カリウムによる酸化分解など特定の有機塩素化合物（群）に特異的な分解法を適用することによって、化合物（群）ごとの塩素同位体比を測定することがある程度まで可能であることが示された。

また、非対称な分子構造を持つトリクロロエチレンについて、微生物分解など位置特異的な脱塩素反応を利用することで、分子内で結合位置の異なる塩素原子それぞれの同位体比の測定を試みた。その結果同位体比の差違が確認され、分子内の同位体組成の不均一性から物質についてのより多くの情報を引き出せる可能性が示唆された。

### 4. 有機塩素化合物の脱塩素反応に伴う塩素同位体分別効果

有機塩素化合物が環境中で様々な反応を受ける際にはそれぞれ特有の同位体分別を受けると予想される。そこで、同位体比の変化から実際の環境中における反応の経路・機構などを解明するため、あるいは同位体比を指標とした汚染源の特定が可能であるか判断

するために、実験室内の制御された系において各種の反応に伴う同位体比の変化についての知見を得ておくことが必要である。本研究では、有機塩素化合物の処理技術や自然分解経路として重要な反応である還元的脱塩素反応に伴うクロロエチレン類の塩素同位体比変化について数学的な同位体分別モデルと測定結果との比較を行った。

[分解試験] 無酸素条件下で、テトラクロロエチレン(PCE)またはトリクロロエチレン(TCE)を嫌気性微生物(3種類)および還元型のシアノコバラミンと反応させた。脱塩素反応の進行をヘッドスペースガスのガスクロマトグラフによる分析により確認し、適宜トルエンを反応系に加えて反応を停止させるとともに有機態塩素を抽出した。有機態塩素は塩化セシウムに転換し同位体比を測定した。

[結果] TCE の cis-1,2-ジクロロエチレン(cDCE)への微生物による脱塩素反応に伴う有機態塩素の同位体比変化は、TCE 分子中の水素に対して cis 位に結合した塩素原子が Rayleigh 式に従う同位体分別を起こしながら脱離するものと仮定した場合に予想される理論曲線とほぼ一致した。

PCE の cDCE への微生物による脱塩素反応に伴う有機態塩素の同位体比変化は、PCE 分子中の塩素が Rayleigh 式に従ってランダムに全体の 1/4 量脱離して TCE に変化する際の塩素同位体比変化に、TCE の脱塩素反応に伴う同位体分別効果が加わったとすると説明できた。

微生物による PCE 等の脱塩素反応はコバラミンなどのコリノイドを活性中心とする酵素によって触媒されることが知られている。PCE は還元型のシアノコバラミンによって塩化ビニルやエチレンにまで脱塩素されたが、その際同位体比変化のパターンは微生物反応と類似していた。

## 5. 塩素同位体比測定技術の宇宙地球化学分野への応用の試み

塩素などのハロゲン は 代表的な揮発性元素であり、原始太陽系星雲、隕石母天体や原始惑星での脱ガスや水質変成などの過程に関与している。高感度・高精度の地球外試料中ハロゲンの定量および同位体比測定技術を確立することは太陽系の初期進化を明らかにするためにも重要であると考えられる。

本研究では表面電離型質量分析計を用いた塩素の同位体希釈による定量および臭素同位体比の測定について予備的な検討を行ない、分子イオン  $Cs_2X^+$  (X: Cl or Br) の表面電離型質量分析計による測定技術が応用可能であることを示すことができた。

論文審査の結果の要旨

氏名	沼田雅彦		
論文題目	Geochemical and environmental studies on chlorinated organic compounds based on chlorine stable isotope analysis (塩素安定同位体分析による有機塩素化合物の地球化学的動態の解明)		
審査委員	区分	職名	氏名
	主査	教授	中村昇
	副査	教授	河本洋二
	副査	教授	兵頭政幸
	副査	助教授	寺門靖高
要 旨			
<p>塩素は揮発性の軽元素であり、地殻物質や宇宙物質にはパーセントから ppm オーダーまで幅広い濃度で存在している。また最近問題となっている環境ホルモンの多くが有機塩素化合物である。しかしこれまでのところ、塩素の安定同位体 (<math>^{35}\text{Cl}</math>, <math>^{37}\text{Cl}</math>) の精密分析法が十分に確立されておらず、天然物質と環境汚染物質の塩素同位体の分布はあまりよく知られていない。本研究は、1) 表面電離型質量分析計による精密な塩素同位体分析法の確立、2) 有機塩素系環境汚染物質の微生物分解に伴う塩素同位体の変動の解明を主な目的として分析法の詳細な検討と分析結果をまとめたものである。</p>			

論文は、5章と文献リストからなる。第1章では、安定塩素同位体を宇宙地球化学的な過程や環境化学へ適用することの意義と研究の背景について述べている。

第2章では、表面電離型質量分析計(TIMS)を用いた塩素同位体分析法に関する詳細な実験法の記載、海水および無機塩素化合物標準試薬の分析データの提示がなされている。塩素同位体の分析法は、主に気体用質量分析計を用いた電子衝撃法と TIMS による方法が一般的だが、前者は後者に比べ精度はよいものの、数百倍の試料を要する。本研究では微量の環境汚染物質と感星物質への応用を念頭に TIMS による分析法の精密化を検討している。無機塩化物からの塩素の AgCl 分離とイオン交換分離法の精密化、そして質量分析法では、中国のグループ (Xiao ら, 1992) の方法を基本にした、質量数 301 と 303 の分子イオン ( $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ ) を測定する方法を確立した。微量の塩素 ( $2 \mu\text{g}$ ) について測定時の同位体分別を最小限に抑え、安定したシグナルと精密な塩素同位体分析 (精度約 0.1~0.2%) を可能にし、標準海水 20 個以上と数種の無機塩化物試薬の精密測定を達成した。その結果、無機塩素化合物では、試薬ロットごとあるいは製造企業ごとに塩素同位体比に変動 ( $\delta^{37}\text{Cl}=+1\sim-2.5\text{‰SMOC}$ ) があることを明らかにした。また研究室標準 ( $\text{CsCl}$ ) の同位体比を確立した。

第3章では、土壌や地下水への塩素化脂肪族炭化水素の汚染を念頭に、その分解法と塩素同位体分析法を詳細に検討した。2, 3 の分解試薬について種々の塩素化脂肪族炭化水素の分解法を検討し、ピフェニルナトリウムがいずれの塩化物でも良い収率 (80~99%) が得られること、そして分解に伴う塩素同位体比の変化がほとんどないことを確かめた。また低濃度水溶液から分解・抽出した塩素の精製法と質量分析法

を確立した。その結果、工場生産の有機塩素化合物では、無機化合物以上の大きな塩素同位体比の変動 ( $\delta^{37}\text{Cl} = +3 \sim -5\%$  SMOC) があることを明らかにした。さらに非対称な分子構造をもつトリクロロエチレンの分析から分子中の結合位置によって塩素の同位体比に差異のあることが示唆された。

第4章では、塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解に伴う塩素同位体比の変動について検討した。3種の塩化物について、3種のバクテリアによるテトラクロロエチレンの脱塩素反応について、分解中間生成物の濃度と残留物質の塩素同位体比の経時変化を詳細に検討した。その結果、出発物質と残留物質との間には有意の同位体比の変化があることを見いだした。そしてその解析 (モデル化) から微生物分解における同位体分別係数を求めるのに成功した。これは環境汚染物質が土壌や地下水中を移送される過程で生ずる塩素同位体比の変化を実験室内のモデル実験で定量的に示したものであり、地球化学ないし環境化学の基礎的な過程を理解する上で極めて重要な結果と思われる。

第5章では、臭素の同位体比測定と、塩素及び臭素の精密定量法 (安定同位体希釈法) を検討した。塩素と臭素の質量分析過程でのシグナルは両方とも安定しており、塩素についてはよい検量線が確立された。これは今後の微量感星物質の精密な定量の可能性を示唆する結果である。

以上のように、本研究はこれまで困難とされてきた塩素同位体の精密分析法を確立し、地球環境問題への応用の基礎となる塩素化脂肪族炭化水素の微生物分解に伴う塩素同位体比変動のメカニズムについて重要な知見を得たものとして価値ある集積と認める。よって、学位申請者沼田雅彦は、博士 (理学) の学位を得る資格があると認める。