

川崎港における有害化学物質の汚染実態調査 (2)

— 運河内におけるアセナフテン, アセナフチレン, フルオレン, ジベンゾフランの調査 —

Concentration and Distribution of Toxic Substances in Kawasaki Port Area (2)

— Concentration of Acenaphthene Acenaphthylen Fluoren and Dibenzofuran
in Sediments of Canals —

広瀬 健二 Kenji HIROSE

古塩 英世 Hideyo KOSHIO

1. はじめに

化学物質による環境汚染を未然に防止する目的で、環境庁では昭和49年度から全国的な規模で化学物質環境汚染実態調査(以下「環境庁調査」とする)を実施している。川崎市公害研究所においても昭和52年度よりこの調査に参加し、昭和61年度現在まで川崎港内京浜運河及び多摩川河口において134物質の調査を行い、水質、底質、魚類等から40物質の化学物質を検出している。特に、昭和59年度の「環境庁調査」¹⁾においては、川崎市で検出されたアセナフテン、アセナフチレン、フルオレンの各物質の濃度が全国138調査地点の中で最も高い値であった。そこで昭和60年度調査において、前記3物質とその類縁物質であるジベンゾフランについて、排水口直下の周辺を含む川崎港内全域25地点において汚染実態調査²⁾を行った。その結果、池上運河において極めて高い値を検出している。

今回の調査は、その汚染状況を更に詳細に把握するため、池上運河内と支線の入江崎、桜堀、浅野の各運河においてアセナフテン、アセナフチレン、フルオレン及びジベンゾフランの4物質について汚染実態調査を行った。

なお、今回の調査地点においては、昭和61年度にアセナフテン等と同じ多環芳香族炭化水素類であるベンゾ(a)ピレン(以下B(a)Pとする)とベンゾ(ghi)ペリレン(以下B(ghi)Pとする)について調査³⁾を行っているので、この結果も合わせて考察をした。

2. 調査方法

2.1 試料採取方法及び調査項目

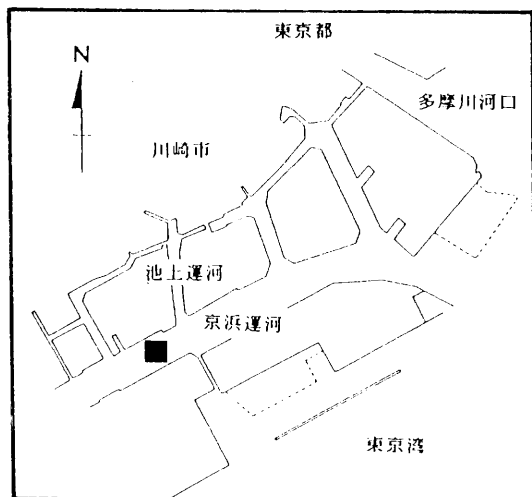
試料の採取は、昭和61年10月16日に船上よりエクスマンバージ型採泥器を用いて行った。

調査物質は、アセナフテン、アセナフチレン、フルオレン及びジベンゾフランの4物質である。

2.2 調査地点

図1に川崎港内の概略図(環境庁の京浜運河調査地点を図示)を示し、図2に池上運河周辺と調査地点を示した。池上運河は、京浜運河の支線で巾200m長さ3kmの運河である。この運河の奥には、さらに巾50~100m、長さ500m程の入江崎、桜堀、浅野の各小運河がある。

今回の調査は、この池上及び入江崎、桜堀、浅野の各運河において計12地点で実施した。



(■：環境庁の調査地点)

図1 川崎港の概略

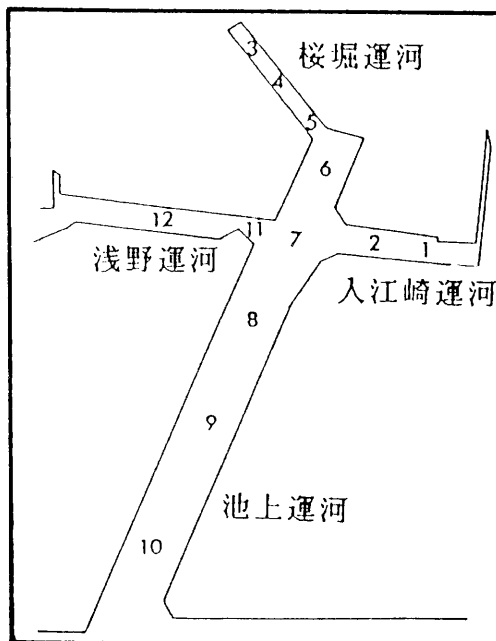


図2 池上運河の周辺図と調査地点

2.3 分析方法

アセナフテン、アセナフチレン、フルオレン及びジベンゾフランの分析は、「昭和57年度化学物質分析法開発調査報告書：環境庁」⁴⁾ (以下「環境庁法」とする) に準拠して行った。

以下分析方法の概略を示す。

採取した底質は前処理として、2,500回転/分で20分間遠心分離した後、沈降物質を均一にして試料とした。

分析は処理した試料3～5gをとり、アルカリ分解を行った後、ジクロロメタン抽出を行い、これを濃縮してGC/MsによってSIM法で定量した(M/Z、アセナフテン-154、アセナフチレン-152、フルオレン-166、ジベンゾフラン-168)。

なお、環境庁法においては、アルミナカラム・クロマトグラフィーによりクリーンアップ操作を行うことになっているが、今回の試料中には各物質の濃度が高く、SIM法による定量においては、この操作は必要ないことを予備調査で確認したので省略した。

分析条件

カラム：PEG-HT(5%)ユニポートHP60～80メッシュ、2.6mmφ×2.1mガラス

カラム温度：160℃

注入口温度：250℃

キャリアガス：ヘリウム40ml/分

セパレータ温度：250℃

イオン化電圧：70 eV

3. 結果及び考察

3.1 濃度分布

各地点における底質の性状は、すべて黒色ヘドロ状であり強い硫化水素臭があった。特に、st.12の底質は油膜があり油臭もあった。

分析結果（調査対象4物質、強熱減量及び参考値）を表1に示した。また、これらのうちアセナフテンの濃度分布を図3に示した。

表1 池上運河周辺の底質の調査結果

項目 No.	アセナフテン $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$	アセナフチレン $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$	フルオレン $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$	ジベンゾフラン $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$	B(a)P* $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$	B(ghi)P* $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$	強熱減量 %
1	0.84	0.08	0.6	1.3	2.3	1.5	28
2	0.79	0.06	1.1	1.4	5.7	2.7	22
3	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	1.1	0.73	19
4	<0.01	<0.01	<0.1	<0.1	1.1	0.83	20
5	0.95	0.21	0.9	2.3	6.7	4.2	20
6	3.7	0.43	3.0	5.6	9.4	4.4	15
7	22	0.46	6.6	11	13	5.3	15
8	1.2	0.33	1.3	2.6	8.7	4.7	20
9	1.5	0.30	1.3	2.1	7.4	4.2	14
10	0.06	0.01	0.2	0.1	0.82	0.56	7.8
11	32	3.8	27	38	86	36	19
12	280	130	290	270	200	62	19

*参考値 文献1)より

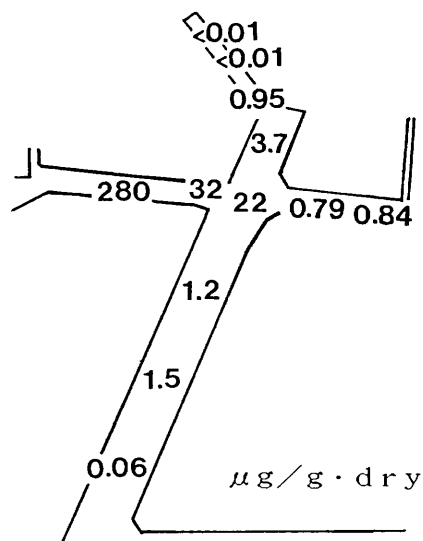


図3 池上運河周辺のアセナフテンの濃度分布

各物質の濃度範囲は、表1でみるとアセナフテン $< 0.01 \sim 280 \mu\text{g/g.dry}$, アセナフチレン $< 0.01 \sim 130 \mu\text{g/g.dry}$, フルオレン $< 0.1 \sim 290 \mu\text{g/g.dry}$, ジベンゾフラン $< 0.1 \sim 270 \mu\text{g/g.dry}$ であった。

アセナフテンの濃度分布を図3でみると、最高濃度を示したのは浅野運河の st.12 であり、この地点から離れるにしたがい濃度は急激に減少していた。また、他の3物質についても同様な傾向を示していた。このことは、アセナフテンなど4物質の汚染源は浅野運河内にあり、これが拡散して池上、入江崎の各運河を汚染しているものと思われる。

なお、今回の調査結果は、昭和59年度に実施した「環境庁調査」に比較して極めて高い値である。環境庁で行っている調査は、排水口付近を避けた地点で実施しているため、今回の結果とは単純に比べることはできないが、参考までに

表2 京浜運河と st.12 の濃度の比較

	京浜運河 $\mu\text{g/g.dry}$	st.12 $\mu\text{g/g.dry}$	st.12 京浜運河
アセナフテン	0.084	280	3300
アセナフチレン	0.041	130	3200
フルオレン	0.14	290	2200

「環境庁調査」の中で高いレベルにあった京浜運河の値と比較した結果を表2に示した。

「環境庁調査」では、京浜運河のアセナフテン濃度は、 $0.084 \mu\text{g/g.dry}$, フルオレン濃度は、 $0.14 \mu\text{g/g.dry}$ で全国で最も高い値であったが、今回の結果は、その値に比べてアセナフテン3,300倍、フルオレン2,200倍、そしてアセナフチレン3,200倍の値であった。この浅野運河の st.12 は、工場等の排水が直接影響している地点であるにしても、その汚染は極めて高いものである。

なお、参考までに昭和61年度に実施した池上運河周辺における B(a)P 及び B(ghi)P の結果を表1に含めて示したが、この周辺での B(a)P 等の値も同様に極めて高い値を示していた。

また、各地点での強熱減量は7.8~28%であり、京浜運河への出口である st.10 では最底値の7.8%であったが、その他の地点はすべて14%以上であった。今までの調査⁵⁾でも多摩川の河口部では8%程度であったことから、池上運河とその周辺においては有機物による汚染もかなり進んでいるものと思われる。

3.2 浅野運河からの拡散

調査対象の化学物質の汚染源とみられる浅野運河の st.12 から各運河への拡散の特徴を調べるため、st.12 における値に対する他地点の値との比を表3(減少率)に示した。

表3 st.12 とその他の地点との濃度比(各地点/st.12)

No.	アセナフテン	アセナフチレン	フルオレン	ジベンゾフラン	B(a)P	B(ghi)P
1	1/330	1/1600	1/480	1/210	1/87	1/41
2	1/350	1/2200	1/260	1/190	1/35	1/23
3	—	—	—	—	1/180	1/85
4	—	—	—	—	1/180	1/78
5	1/290	1/620	1/320	1/120	1/30	1/15
6	1/76	1/300	1/97	1/48	1/21	1/14
7	1/13	1/280	1/44	1/25	1/15	1/12
8	1/230	1/290	1/220	1/100	1/23	1/13
9	1/190	1/430	1/220	1/100	1/27	1/15
10	1/4,700	1/13,000	1/15,000	1/2,700	1/240	1/110
11	1/9	1/34	1/11	1/7	1/2	1/2
12	1	1	1	1	1	1

その結果、各地点における物質ごとの減少率に大きな差異が見られた。最も減少率が大きであったのはst. 10で、アセナフテンで $1/4,700$ 、アセナフチレンで $1/13,000$ であったが、B(a)Pは $1/240$ 、B(ghi)Pは $1/110$ であった。この傾向は他地点においても同様であった。このように同一地点で各物質の減少率の間に大きな相違があるのは、物質によって拡散の度合いが違うか、拡散する過程での分解率が違うか、あるいは、浅野運河以外にも汚染源があってその影響によると考えられる。

また、st. 3及びst. 4では、今回調査した4項目の全てが検出限界以下であり、この地点においては、浅野運河からの影響はほとんど認められなかった。

3.3 st. 12 試料からの昇華成分

前処理した底質を冷蔵庫に2カ月間ほど保存していたところ、st. 12の試料ビンの内壁などに白い結晶が付着していた。そこで、この結晶をGC/MSで分析したところ、EPAのNIHマス・スペクトル・データ・ベース⁶⁾のナフタレンのパターンと一致し、析出した白い結晶はナフタレンが昇華したものであることが確認された。すなわち、st. 12では今回調査したアセナフテン等4物質の他ナフタレンも多量に存在しており、また、表1に示したように昨年度の調査においてもこの地点ではB(a)P及びB(ghi)Pの汚染が極めて著しかったことから、この運河内においては、多環芳香族系列の物質による汚染は極めて著しいものと考えられる。

4. まとめ

川崎港内の池上運河とその周辺の運河を調査した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 池上運河周辺の12地点における底質中のアセナフテン等4物質の濃度範囲は、アセナフテン $<0.01\sim 280\ \mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ 、アセナフチレン $<0.01\sim 130\ \mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ 、フルオレン $<0.1\sim 290\ \mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ 、ジベンゾフラン $<0.1\sim 270\ \mu\text{g/g}\cdot\text{dry}$ であった。最も汚染されている地点は、浅野運河のst. 12で、各物質とも最高値を示していた。
- 2) 昭和59年度環境庁調査において、最も高いレベルであった京浜運河の結果と比較すると、今回のst. 12での濃度は、アセナフテン3,300倍、アセナフチレン3,200倍、フルオレン2,200倍であり、浅野運河は極めて高濃度に汚染されていた。
- 3) 各物質の濃度は、浅野運河から離れるにしたがい急激に減少しており、主要な汚染源は浅野運河内にあるものと考えられる。しかし、各物質ごとの減少率に大きな違いがあることから、物質によって拡散の度合いや拡散する過程での分解率の違いによるものか、あるいは、浅野運河以外にも汚染源があることも考えられる。
- 4) st. 12の試料を冷蔵保存していたところ、試料ビンの内壁に白い結晶が析出した。これを定性分析を行ったところナフタレンであることが確認された。このように浅野運河で多量のナフタレンが検出されたことは、今回調査したアセナフテン等4物質、昨年度調査のB(a)P、B(ghi)Pの2物質以外にも、他の多環芳香族類による汚染が考えられる。

文 献

- 1) 環境庁：化学物質と環境，昭和60年度，277～288(1985)。
- 2) 古塩英世：川崎港における有害化学物質の汚染実態調査(1)，川崎市公害研究所年報，13，70～85(1986)。
- 3) 広瀬健二：川崎港内運河におけるB(a)PとB(ghi)Pの濃度分布，川崎市公害研究所年報，13，65～69(1986)。
- 4) 環境庁：化学物質分析法開発調査報告書，昭和57年度，40～48(1983)。
- 5) 広瀬健二：東京湾川崎沖及び川崎港内運河の底質実態調査，川崎市公害研究所年報，12，71～91(1985)。
- 6) EPA/NIH：MASS SPECTRAL DATA BASE，1，256(1978)。