

8 川崎港における有害化学物質の汚染実態調査……(1)

(底質中のアセナフテン, アセナフチレン, フルオレン, ジベンゾフランについて)

Concentration and Distribution of Toxic Substances in Kawasaki Port Area
…………… (1)

(Acenaphthene, Acenaphthylene, Fluorene and Dibenzofuran in Sediment)

古 塩 英 世	Hideyo	KOSHIO
林 久 緒	Hisao	HAYASHI
松 本 文 秀	Fumihide	MATSUMOTO
山 田 茂	Shigeru	YAMADA

1. はじめに

環境汚染をもたらす化学物質には、熱媒体(PCB)や農薬(DDT, アルドリン等), 殺蟻剤(クロルデン)等ある種の目的をもって人為的に合成されたものと、ダイオキシンやベンゾ(a)ピレン等非意図的に生成されるものがある。これらの物質のあるものは、微量であっても人体に有害な作用をもたらすことがあり、また、人体影響が未だ明らかでないものも多い。したがって、これらの化学物質の環境における汚染実態を知ることは、ひとへの被害を未然に防止する上で極めて重要なことである。

当公害研究所では、環境中における化学物質の挙動状況及び汚染の評価に関する調査研究の一環として環境庁が全国的に実施している化学物質環境汚染実態調査(以下「環境庁調査」とする)に参加し、川崎港内における汚染実態調査を実施してきたが、昭和60年度からは、さらに、この調査結果に基づき川崎港内で高濃度に検出された化学物質について、その詳細な分布状況を把握するための調査を行うこととした。

昭和59年度の「環境庁調査」¹⁾によれば、全国の調査地点138カ所のうち、川崎港内の京浜運河に位置するB2地点(図1)では、アセナフテンおよびフルオレンが全国で最も高く、アセナフチレンも3番目に高い結果を示している。しかし、これら一連の「環境庁調査」は、一般環境における汚染の実態を把握することが目的であり、種々の排水が流入し、汚染が進んでいると思われる排水口周辺の調査は行われていない。そこで今回は、川崎港全域における有害化学物質の分布状況を把握するため、排水直下周辺を含む25地点において調査を行った。なお、調査項目は、アセナフテン、フルオレン、アセナフチレンの他、その類縁物質で予備調査で検出されたジベンゾフランの4物質である。これらの化学物質は、有機薬品の原料として使われており、また、石油、石炭などにも含まれていることが知られている。なお、ジベンゾフランは、その塩素化合物が極めて毒性が強いことで注意が払われている物質²⁾の一つである。

これらの物質の性状、用途、毒性等については、参考として末尾に示した^{1) 3) 4)}。

2. 調査方法

2.1 調査地点及び試料採取

調査地点は図1に示すとおり、多摩川3カ所、多摩川河口及び川崎港周辺22カ所の計25地点である。なお、参考までに「環境庁調査」における調査地点A1～3, B1～3についても図1に示し

た。

試料採取の方法は、船上又は橋上よりエックマンバージ型採泥器を用いて底泥を0.5～1.5 kg採取した。

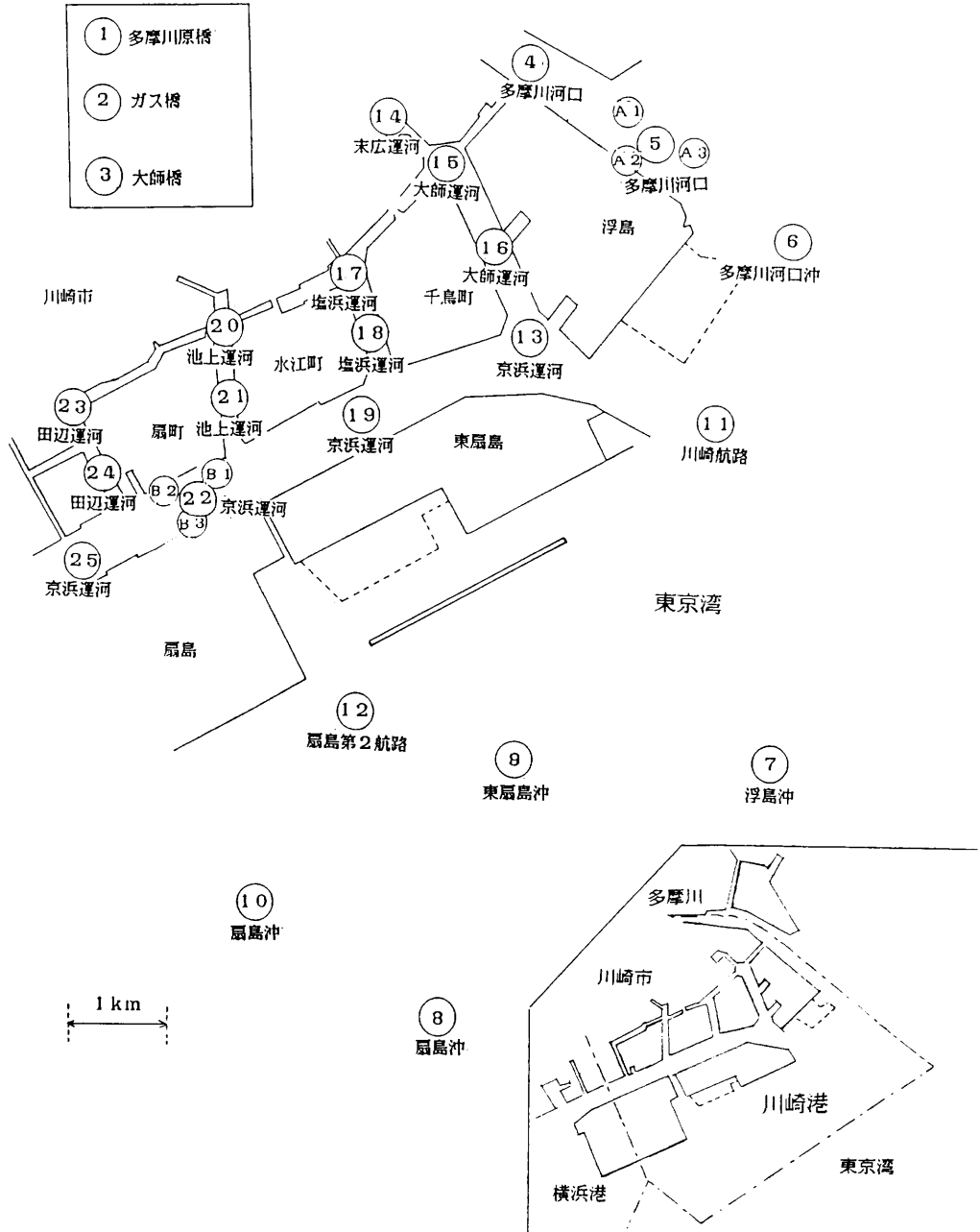


図1 川崎港及びその周辺におけるアセナフテン、アセナフチレン、フルオレン、ジベンゾフランの調査地点（A1～3, B1～3は、昭和59年度化学物質環境汚染実態調査・環境庁調査地点）

2.2 試料採取日

昭和60年6月20日

2.3 分析方法

アセナフチレン，アセナフテン，フルオレンの分析は「昭和57年度化学物質分析法開発調査報告書：環境庁」⁵⁾(以下「環境庁分析法」とする)に準拠し，ジベンゾフランについてもこの方法を用いた。なお，この分析方法における各物質の回収率，再現性等若干の検討も行った。

分析方法の概要は以下に示すとおりである。

採取した底質中のきょう雑物を除去し，2500回転/分で20分間遠心分離した後，沈降物質をよく混合し分析に供した。分析方法としては，その20gをとりアルカリ分解後ジクロルメタン抽出を行い，これを濃縮して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い，得られた多環芳香族分画を濃縮してGC/MS—SIM法(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)により定量を行った。

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℃，キャリアーガス；ヘリウム40ml/分
セパレータ温度；250℃，イオン源温度；250℃，イオン化電圧；70eV

3. 結果及び考察

3.1 底質の性状

多摩川本川のNo.1~3地点の底質は含水率18~35%で川砂状であり，臭気は感じられなかった。また，多摩川河口のNo.4,5と川崎港及びその周辺のNo.6~25地点の底質は，含水率34~61%で粘土質又は黒色ヘドロ状であり，池上運河と田辺運河のNo.20,21,23,24地点のものには強い石油臭があった。

3.2 分析方法の検討

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，「環境庁分析法」により検量線の直線性，回収率及び再現性等について検討した。その結果を図2~4および表1に示す。これにより各物質の分離性，検量線の直線性，回収率及び再現性は良好であった。なお，ジベンゾフランについては，さらに試料を使ってGC/MSによる確認試験を行った。結果は図4~5に示すとおり，クロマトグラム上のピークはEPA/NIHマスマスペクトルデータベースとの照合により，ジベンゾフランであることが同定され，この分析法によってもジベンゾフランの分析が可能であることを確認した。

FILE NAME: PUL-11-194
 COMMENT: PUL-11-194-200

10615111
 SCALE: 20000:100000
 DIRECTION: 5: 10

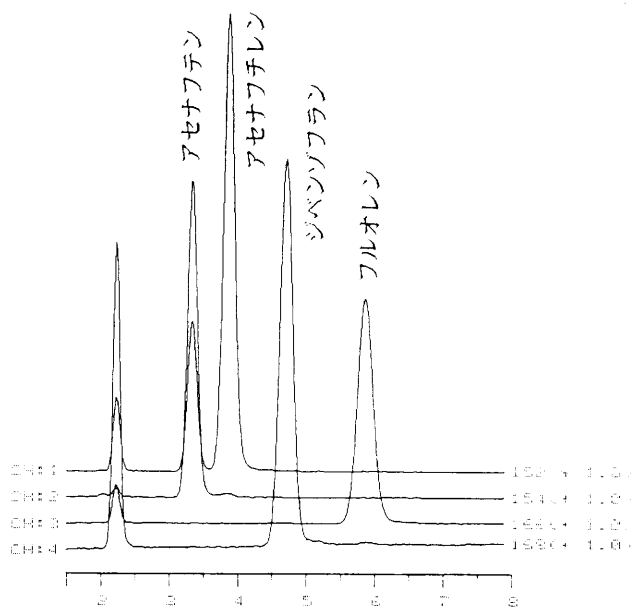


図2 標準の分析例 (2 ng)

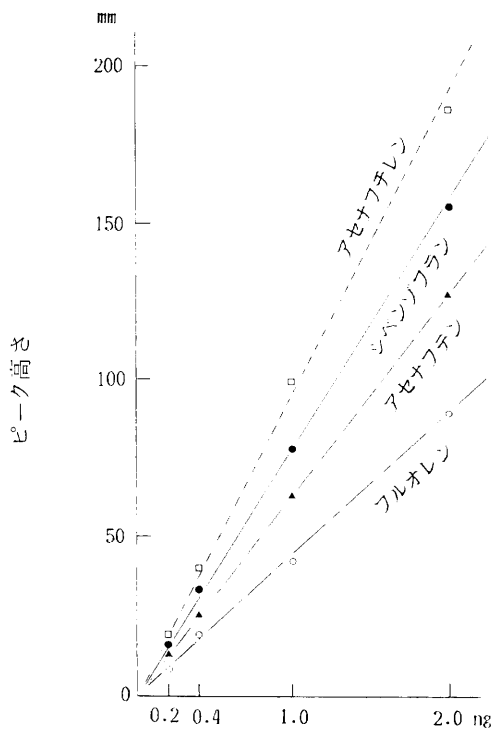


図3 検量線

表1 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
の回収率及び再現性 (20gの底質に1μg添加) %

実験No	物質	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
	1st		72	66	67
2nd		77	53	67	84
3rd		70	64	70	78
平均		73	61	68	80

FILENAME:FL60.6.00
COMMENT:NO.2218.406-1.BML-RU
IONSET:1
SCALE: 20000=100MM
SMOOTHING:(3, 1)

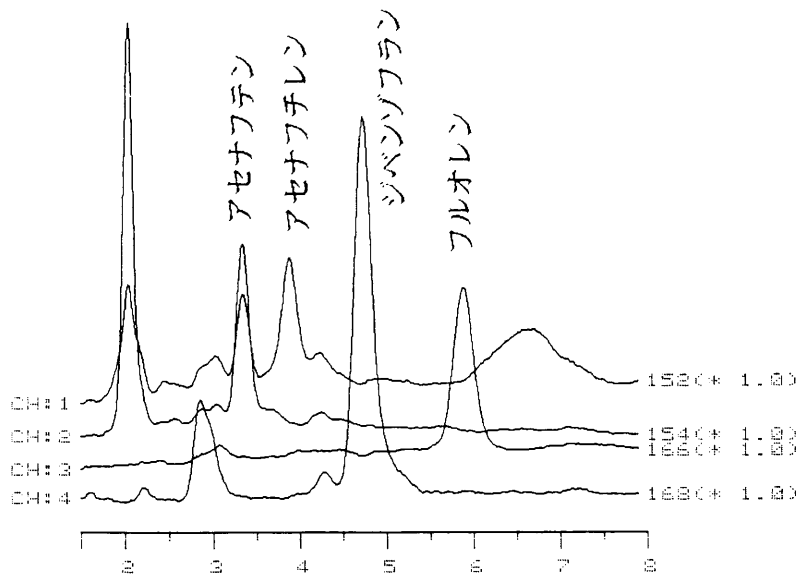
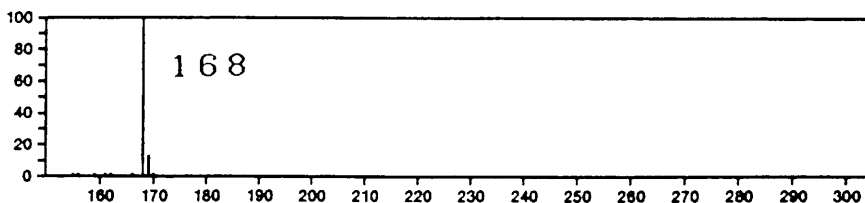
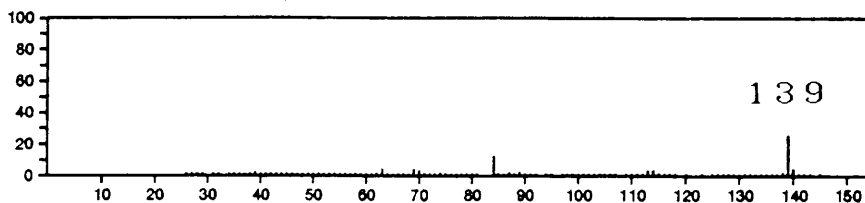
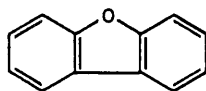


図4 試料の分析例

168
Dibenzofuran

C₁₂H₈O

132-64-9

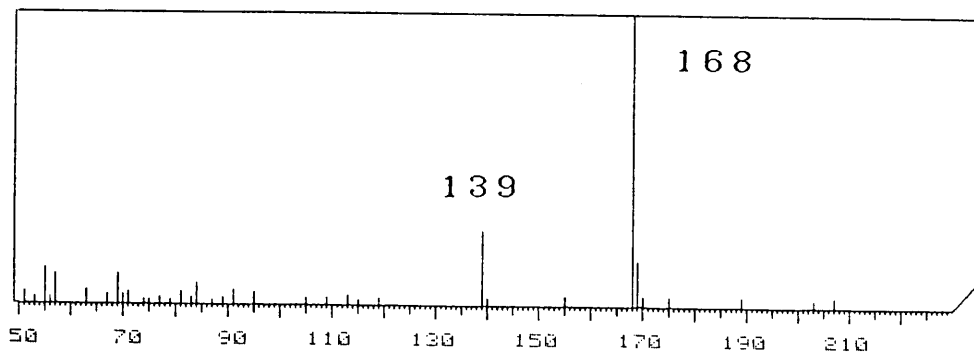


EPA/NIHマスペクトルデータベースに示された
ジベンゾフランのマスペクトル

FILENAME: C-FUL .81
COMMENT: 59-26B 2UG

MODE: EI
EU: 70 GAIN: 2.8
IS TEMP: 270 SCAN SPEED: 7
COL TEMP: 191

DATA	R.T.	PEAK	MASS	RANGE	BASE	PEAK	TOTAL	RAW	E.G.
44	17.6	139	22-	220	4095000	(38)	4213456	0-	0
		36	51-	207	4072000	(168)	1242110	0-	0



試料より得られたマスペクトル

図 5. ジベンゾフランのGC/MSマスペクトル

3.3 アセナフテン, アセナフチレン, フルオレン, ジベンゾフランの分析結果

各物質ごとに地点別濃度を表2に示した。

多摩川本川の多摩川原橋(No.1地点)及びガス橋(No.2地点)の2地点では、4物質とも検出されなかったが、多摩川河口及び川崎港周辺の全域において4物質のうちいずれかの物質が検出された。なお、検出限界値は「環境庁分析法」と同じレベルの $0.004 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ とした。 $\mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ は、 105°C 2時間乾燥させた時の乾燥重量濃度を示す。

各物質ごとに検出率及び濃度範囲をみると、アセナフテンは川崎港のはほぼ全域22地点で検出(全25調査地点中の検出率:88%)され、その濃度範囲は $0.004 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。

アセナフチレンは川崎港の18地点で検出(検出率72%)され、濃度範囲は $0.006 \sim 0.77 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。

フルオレンは多摩川河口及び川崎港の23地点で検出(検出率92%)され、濃度範囲は $0.006 \sim 14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。

ジベンゾフランは多摩川河口及び川崎港の23地点で検出(検出率92%)され、濃度範囲は $0.007 \sim 14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。

地点別に濃度分布をみると図6～9に示したとおり、4物質とも類似の分布パターンを示し、それらの相関も非常に良かった(表3)。すなわち、多摩川本川では全く検出されず、その河口及び川崎港の沖合では低く、京浜、末広、大師、塩浜、池上及び田辺の各運河で高い値を示している。特に池上運河では他地点に比べ著しく高い値を示しており、池上運河の奥No.20地点ではアセナフテン $22 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ 、アセナフチレンは $0.77 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ 、フルオレン及びジベンゾフランは $14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ といずれも最高値を示し、その4物質の合計は図10に示すとおり $51 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ の高い値であった。

なお、これらの調査結果を昭和59年度の「環境庁調査」と比較してみると、川崎港のB2地点でアセナフテンは $0.084 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ 、フルオレンは $0.13 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ と全国一の高い値を示していたが、今回の調査では、No.20地点でアセナフテンは $22 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ 、フルオレンは $14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であり、この濃度はB2地点の2.62倍、10.8倍と著しく高い値であった。アセナフチレンは横浜港では $0.67 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ が最高値であったが、No.20地点ではこれと同等の $0.77 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。

また、ジベンゾフランは昭和58年度の「環境庁調査」では、全国のいずれの地点でも検出されていない($0.027 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ 以下)が、今回の調査では、No.20地点の $14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ を最高に多摩川河口及び川崎港の23地点で検出している。

表2 川崎港およびその周辺における底質中のアセナフテン，アセナフチレン，フルオレン，ジベンゾフランの濃度分布調査結果(1985.6.20 調査)

調査地点		含水率 %	濃 度 /μg/g·dry			
No	場 所		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
1	多摩川原橋	18	< 0.004	< 0.004	< 0.004	< 0.004
2	ガ ス 橋	21	< 0.004	< 0.004	< 0.004	< 0.004
3	大 師 橋	35	0.004	< 0.004	0.012	0.009
4	多摩川河口	34	0.006	< 0.004	0.014	0.012
5	多摩川河口	34	0.005	< 0.004	0.010	0.011
6	多摩川河口沖	50	< 0.004	< 0.004	0.006	0.007
7	浮 島 沖	60	0.006	< 0.004	0.007	0.011
8	扇 島 沖	62	0.008	0.006	0.011	0.015
9	東扇島沖	59	0.009	0.007	0.014	0.016
10	扇 島 沖	59	0.012	0.009	0.016	0.018
11	川崎航路	54	0.006	0.007	0.013	0.014
12	扇島第2航路	61	0.014	0.012	0.021	0.024
13	京浜運河	49	0.027	0.014	0.041	0.046
14	末広運河	24	0.037	0.013	0.046	0.052
15	大師運河	45	0.025	0.009	0.036	0.049
16	大師運河	47	0.10	0.039	0.088	0.12
17	塩浜運河	48	0.055	0.046	0.10	0.10
18	塩浜運河	48	0.097	0.075	0.17	0.15
19	京浜運河	51	0.052	0.024	0.075	0.10
20	池上運河	56	2.2	0.77	1.4	1.4
21	池上運河	47	2.4	0.39	2.2	2.2
22	京浜運河	58	0.074	0.033	0.10	0.14
23	田辺運河	53	0.30	0.10	0.45	0.68
24	田辺運河	46	0.35	0.095	0.29	0.36
25	京浜運河	56	0.094	0.022	0.098	0.11

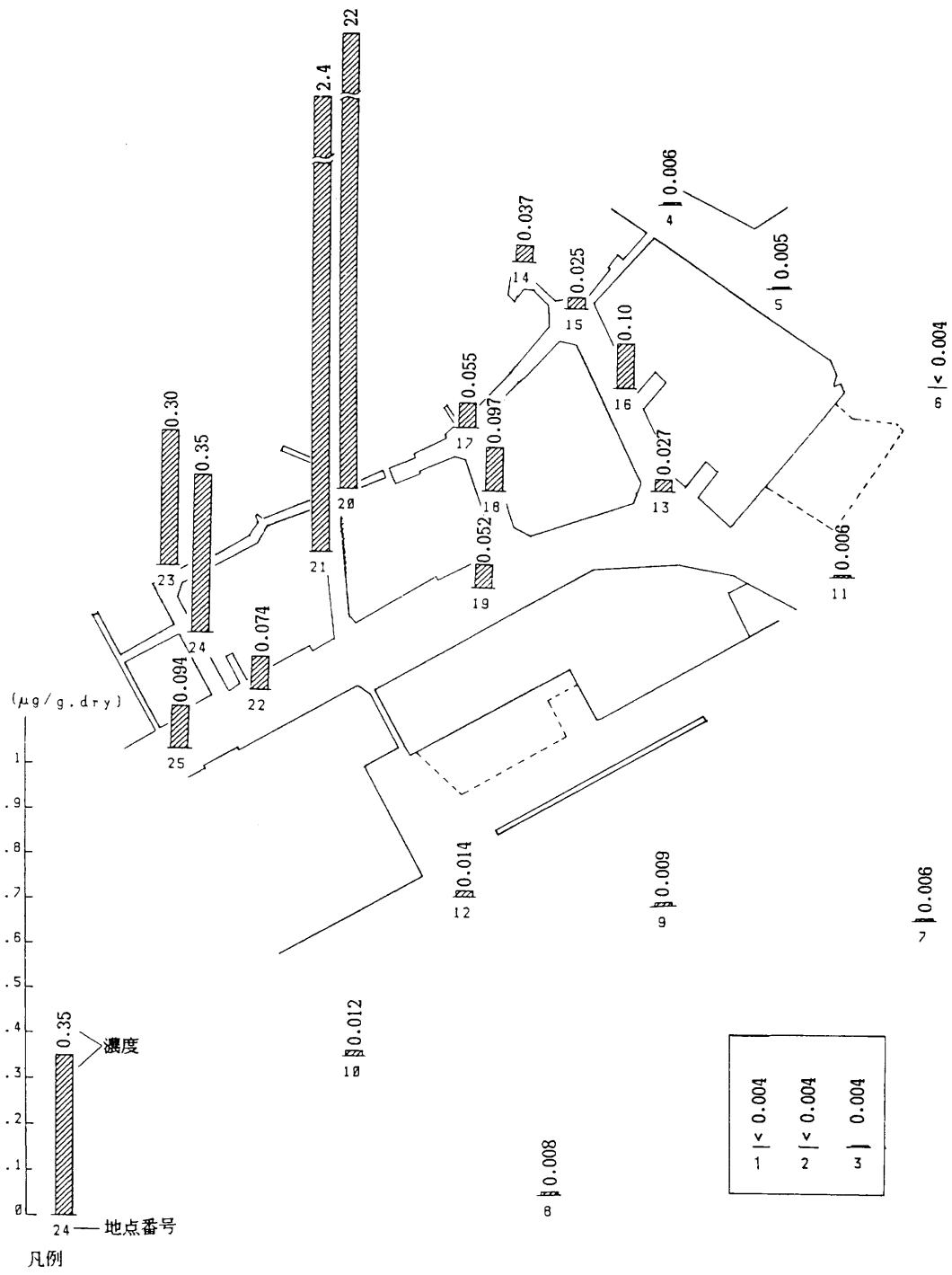


図6 川崎港及びその周辺における底質中のアセナフテンの濃度分布 (1985. 6. 20 調査)

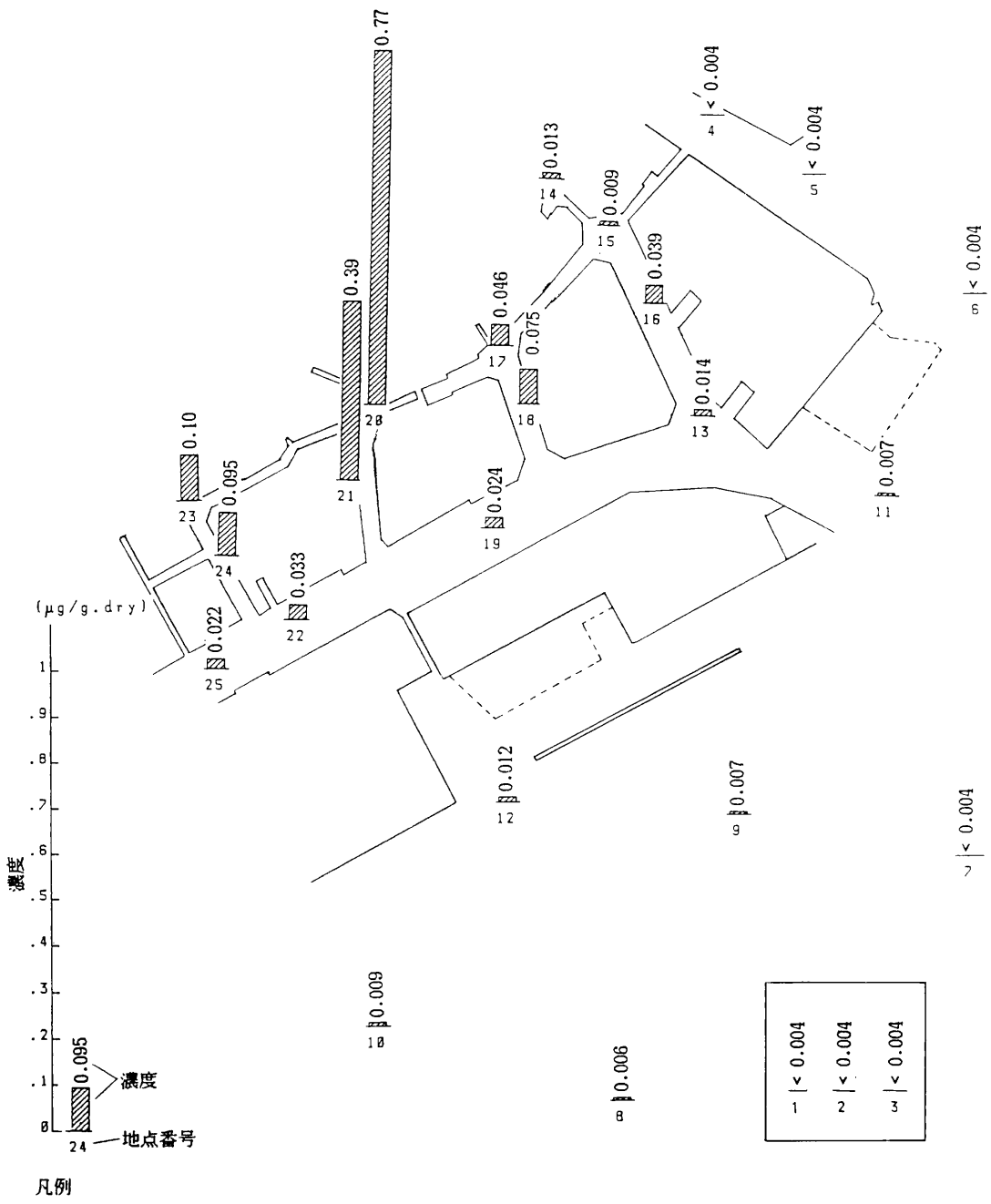


図7 川崎港及びその周辺における底質中のアセナフチレンの濃度分布 (1985. 6. 20 調査)

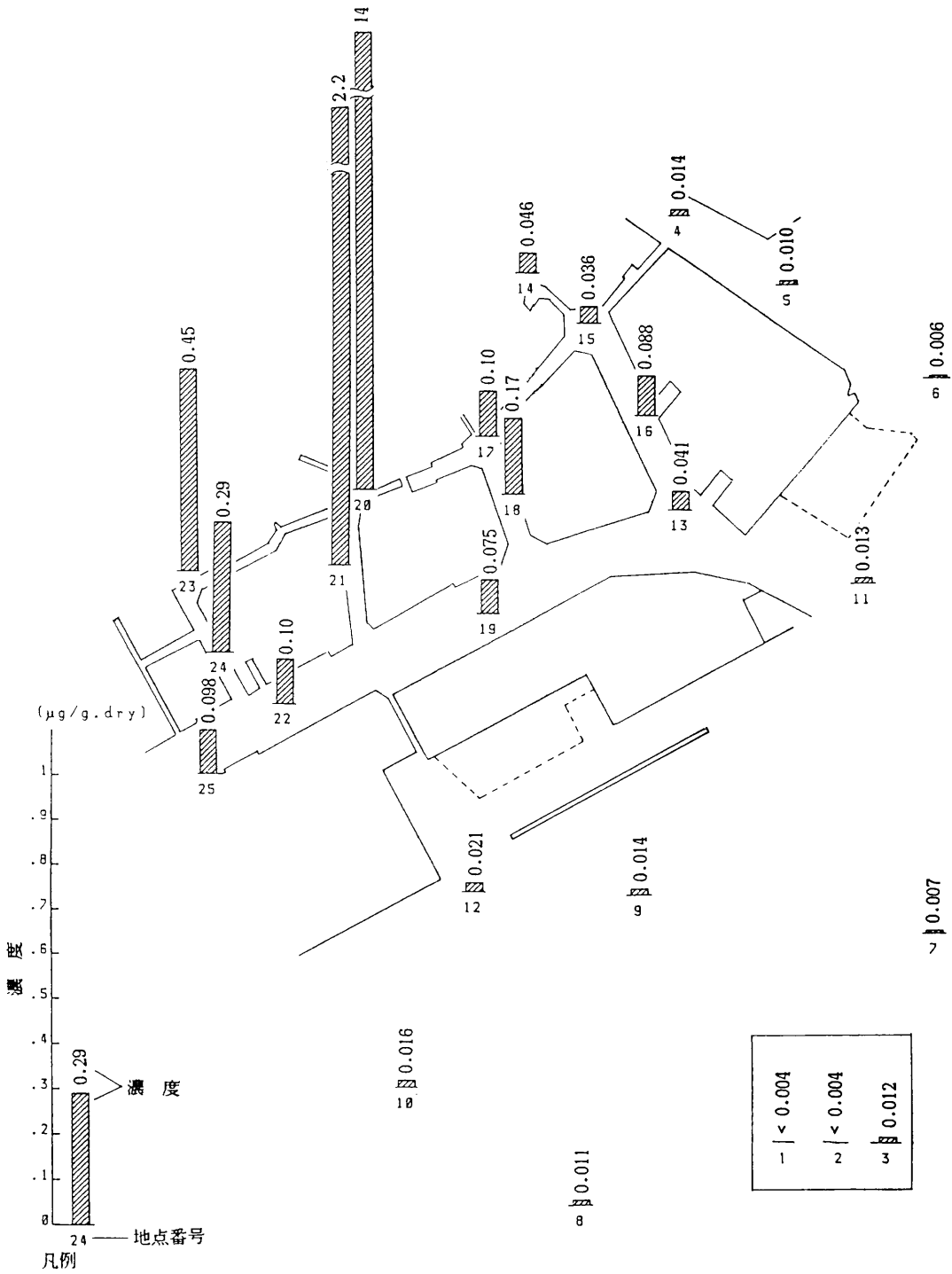


図 8 川崎港及びその周辺における底質中のフルオレンの濃度分布 (1985. 6. 20 調査)

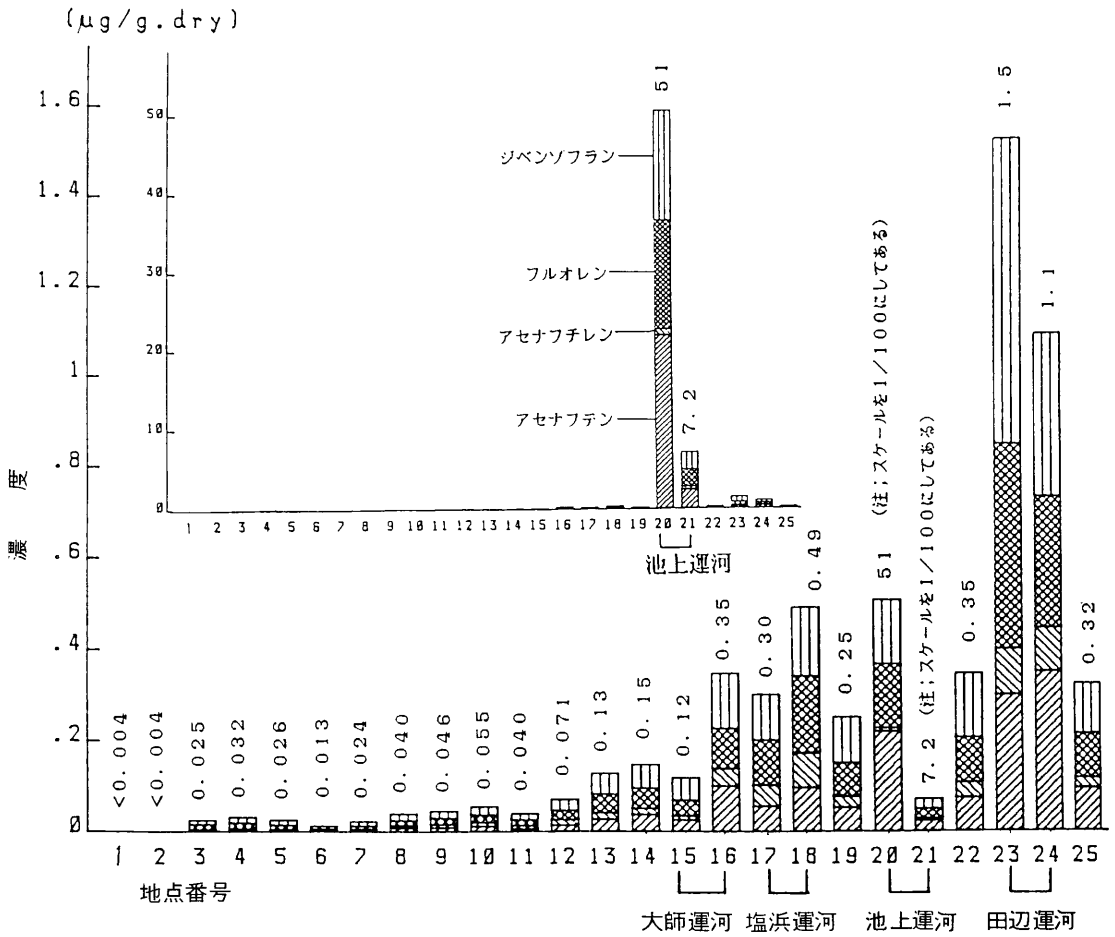


図10 川崎港及びその周辺におけるアセナフテン、アセナフチレン、フルオレン、ジベンゾフランの合計濃度(1985. 6. 20 調査)

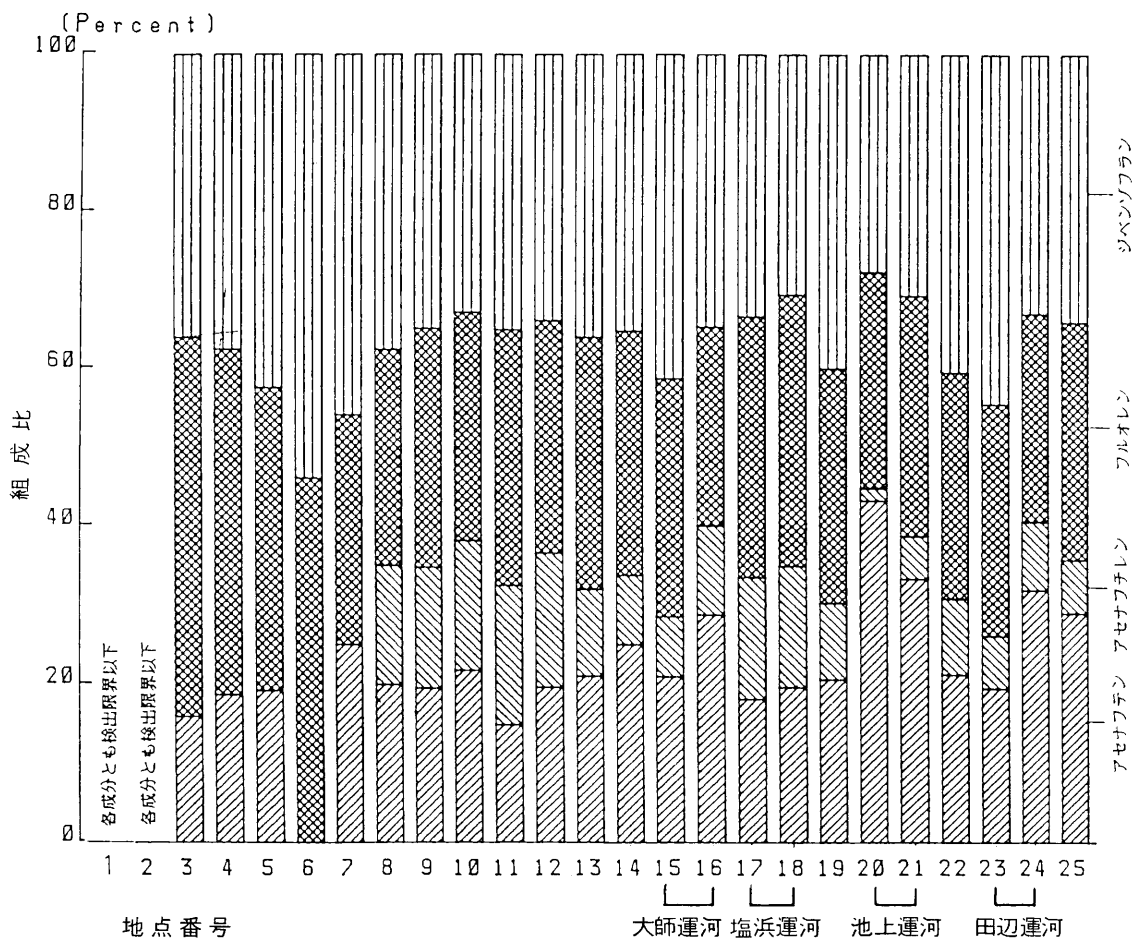


図 11 川崎港及びその周辺におけるアセナフテン，アセナフチレン，フルオレン，ジベンゾフランの組成比（1985. 6. 20 調査）
（No.3～7の組成比は，不検出成分を0として算出した。）

表 3 各成分間の相関係数

n = 17

	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
アセナフテン		0.981	0.996	0.984
アセナフチレン			0.989	0.987
フルオレン				0.994
ジベンゾフラン				

*不検出成分の含まれるNo.1～7地点、及び他の地点と組成比の異なるNo.20地点を除いた相関係数

3.4 各物質の組成化

汚染物質の組成割合を求めることは、発生源を推定する上で有効な方法である。そこで4物質の合計濃度に対する各物質濃度の割合を地点ごとに算出し図11に示した。4物質が全て検出されているNo.8～25地点の組成比についてみると、アセナフテンは1.5～4.3%、フルオレンは2.5～3.5%、ジベンゾフランは2.7～4.5%、アセナフチレンは1.5～1.8%であった。このうち、アセナフチレンの地点別組成比を比較すると、ほとんどの地点では5.4～1.8%であるのに対し、No.20地点のみが1.5%となっていた。このことから、特に著しい汚染を示している池上運河の汚染源は、他の運河の汚染源と異なる種類の可能性も考えられる。

3.5 各物質の経年変化

底質中の各物質濃度の経年変化をみるため、昭和58～60年の間、毎10月に採取した京浜運河B2地点の底質について4物質の分析を行い、その結果を図12に示した。これによれば、各物質濃度の顕著な経年変化は認められなかった。

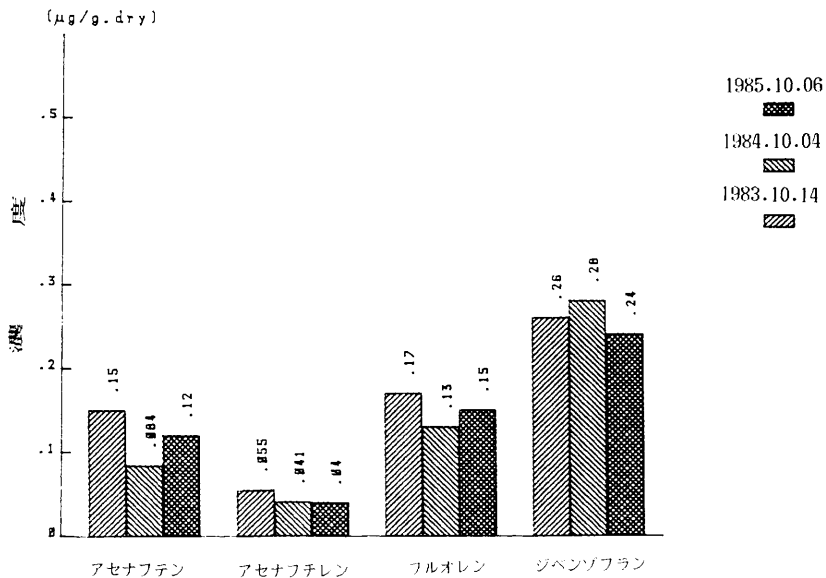


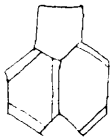
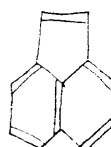
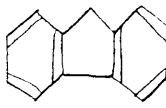
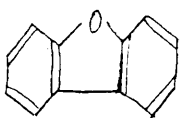
図 12 京浜運河・水江町付近 (B2 地点) におけるアセナフテン、アセナフチレン、フルオレン、ジベンゾフランの経年変化 (1983.10.14, 1984.10.04, 1985.10.06 調査)

まとめ

環境汚染をもたらす化学物質の実態調査の一環として、多摩川及び川崎港周辺25地点において底質中のアセナフテン、アセナフチレン、フルオレン及びジベンゾフランの4物質について分布調査を行ったところ、次に示す知見が得られた。

- 1) 多摩川では4物質とも不検出(検出限界値: $0.004 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$)であったが、川崎港内では、いずれかの物質が検出され、中でも各運河内では4物質がすべて検出された。各物質の検出濃度範囲はアセナフテン: $0.004 \sim 22 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$, アセナフチレン: $0.006 \sim 0.77 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$, フルオレン: $0.006 \sim 14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$, ジベンゾフラン: $0.007 \sim 14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。
- 2) 濃度分布のパターンは、川崎港の周辺部で低く、港内の奥深い運河に行くほど高濃度になる傾向を示した。
- 3) 各地点別にみると、池上運河内での汚染が著しく、特にNo.20地点ではアセナフテン: $22 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$, アセナフチレン: $0.77 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$, フルオレン: $14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$, ジベンゾフラン: $14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ といずれも今回の調査で最高値を示し、4物質の合計は $51 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ であった。このアセナフテン及びフルオレンの値は、昭和59年度の「環境庁調査」では京浜運河のB2地点が全国138カ所の最高濃度であったが、今回の結果は、その2.62倍、1.08倍の高い値である。
- 4) ジベンゾフランについては、昭和58年度に全国45カ所で行った「環境庁調査」では、いずれの地点からも検出されていないが、今回の調査では川崎港内のはほぼ全域で検出され、特にNo.20地点では $14 \mu\text{g}/\text{g}\cdot\text{dry}$ の高い値であった。このようにジベンゾフランが高濃度に検出されたことにより、毒性の強い塩素化ジベンゾフランの存在も考えられ、今後更に詳しく追跡調査を行う必要があると考えられる。
- 5) アセナフチレンの組成比をみると、ほとんどの地点で5.4~18%であったが、No.20地点の割合だけが1.5%と他の地点に比べ低い値であった。このことから川崎港内における汚染源は、数種存在する可能性が示唆された。
- 6) 昭和58~60年の間、毎10月に採取した京浜運河B2地点の底質について4物質の経年変化を調べたところ、顕著な変化をしていないと思われる。

参考 アセナフテン、アセナフチレン、フルオレン、ジベンゾフランの性状等

物質名	性状	製法・用途	毒性
アセナフテン $C_{12}H_{10}$: 154.2 	固体 融点：94.1℃ 沸点：約277.2℃	<ul style="list-style-type: none"> ○ナフタレンとエチレンを赤熱管に通じる。コールタール、重油の分留によって得られる。 ○螢光増白剤 プラスチック製造 殺菌剤 殺虫剤 	<ul style="list-style-type: none"> ○皮膚および粘膜に対する刺激性があるとされる。 ○発ガン性は確認されなかったとされている。
アセナフチレン $C_{12}H_8$: 152.2 	固体 融点：96.2℃	<ul style="list-style-type: none"> ○アセナフテンを赤熱した酸化鉛、その他の触媒で脱水素し得られる。 ○用途不明 	<ul style="list-style-type: none"> ○発ガン性は確認されなかったとされている。
フルオレン $C_{13}H_{10}$: 166.2 	固体 融点：116～117℃ 沸点：295℃	<ul style="list-style-type: none"> ○コールタールの蒸留、ベンゾフェノン還元することにより得られる。 ○薬品製造の中間体 フルオレノンの製造原料。 	<ul style="list-style-type: none"> ○米国立衛生試験所(NIH)の記載では、これまでのところ、発ガン性が認められたとする報告はなかったとされている。 ○変異原性は陰性であったとされている。
ジベンゾフラン $C_{12}H_8O$: 168.2 	固体 融点：86℃ 沸点：287℃	<ul style="list-style-type: none"> ○タール重油を脱晶、脱酸、脱塩基したのち、蒸留する。 ○染料中間体、殺菌剤、殺虫剤、有機薬品などの原料。 	<ul style="list-style-type: none"> ○不明

(昭和59～60年版化学物質と環境, 化学大辞典より抜すい)

文献

- 1) 環境庁；昭和60年版 化学物質と環境，昭和60年12月
- 2) 樫本隆，宮本秀明；ポリ塩化ジオキシン，ポリ塩化ジベンゾフランの毒性および分析法，環境技術，12（12）（1983）
- 3) 環境庁；昭和59年版 化学物質と環境，昭和59年12月
- 4) 三共出版；化学大辞典 縮刷版第11刷，（1971）
- 5) 環境庁；昭和57年度 化学物質分析方法開発調査報告書，昭和58年5月
- 6) EPA/NIH；Mass Spectral Data Base Supplement 1，（1980）