

平成 15 年度川崎港湾域における化学物質環境実態調査

Measurement Results of Chemical Substances in Kawasaki Port Area (2003)

千室 麻由子 Mayuko CHIMURO
 千田 千代子 Chiyoko CHIDA
 西村 和彦 Kazuhiko NISHIMURA
 小池 順一 Jun-ichi KOIKE

要 旨

本調査は、環境省受託事業「平成 15 年度化学物質環境汚染実態調査」において、初期環境調査として実施したものである。調査地点は多摩川河口及び川崎港の 2 地点であり、生物試料及び水質試料を 1 地点あたり 3 検体採取した。調査物質は 4 物質で、生物ではクロルピリホス 1 物質、水質ではジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン及び 3,3'-ジクロロベンジジンの 3 物質について調査を行った。「化学物質分析法開発調査報告書」に記載されている分析法に準拠して分析を行った結果、生物 1 検体からクロルピリホスが 10ng/g-wet の濃度で検出された。水質では 3 物質とも不検出であった。

キーワード：化学物質と環境、クロルピリホス、ジエチレントリアミン、3,3'-ジクロロベンジジン
 Key words：Chemicals in the Environment, Chlorpyrifos, Diethylenetriamine, 3,3'-Dichlorobenzidine

1 はじめに

本調査は、環境省からの受託事業である「平成 15 年度化学物質環境実態調査」¹⁾において、初期環境調査として実施した調査である。平成 15 年度の調査対象物質は 4 物質で、川崎港湾域 2 地点で生物及び水質を対象に実態調査を実施したので結果を報告する。

また、3,3'-ジクロロベンジジンは難分解性・低濃縮性の物質で、化審法指定化学物質及び化管法第 1 種指定化学物質である。顔料中間体として使用されており、出荷量が多い物質である。化審法第 2 種特定化学物質に該当するか否かの検討を優先的に行うため、調査が実施された。

2 調査方法

2.1 調査物質及び調査媒体

調査物質及び調査媒体を表 1 に示す。また、各物質の物理化学的性状及び用途を表 2 に、構造式を図 1 に示す。

調査対象となった 4 物質の選定理由は、「平成 16 年度版 化学物質環境実態調査 - 化学物質と環境 - 」²⁾で以下のように説明されている。

クロルピリホスは難分解性・中濃縮性の物質で、化学物質審査規制法（以下「化審法」とする。）指定化学物質及び化学物質排出把握管理促進法（以下「化管法」とする。）第 1 種指定化学物質である。過去にシロアリ駆除剤として使用されており、現在農薬として輸入野菜や国内でも使用されている可能性がある。人体や生態系への影響を調査する必要性が指摘され、最新の实態把握が必要とされたため調査が実施された。

ジエチレントリアミン（以下「DETA」とする。）は難分解性・低濃縮性の物質で、化審法指定化学物質及び化管法第 1 種指定化学物質である。防しわ剤等に使用されており、とくに開放系用途への出荷量が非常に多い物質である。過去に調査が行われていないこと、また、化審法第 2 種特定化学物質に該当するか否かの検討を優先的に行うため、同時分析が可能なトリエチレンテトラミン（以下「TETA」とする。）とともに調査が実施された。

表 1 調査物質及び調査媒体

調査物質	調査媒体	
	水質	生物
クロルピリホス		
ジエチレントリアミン		
トリエチレンテトラミン		
3,3'-ジクロロベンジジン		

表 2 物理化学的性状及び用途

	クロルピリホス	ジエチレントリアミン	トリエチレンテトラミン	3,3'-ジクロロベンジジン
CAS登録番号	2921-88-2	111-40-0	112-24-3	91-94-1
分子式	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	C ₄ H ₁₃ N ₃	C ₆ H ₁₈ N ₄	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂
分子量	350.58	103.15	146.21	253.11
融点	41-42	-39	12	132-133
沸点	160 (分解)	207	266-267	402
比重	1.398(43.5)	0.89586(d ₂₀ ²⁰)	0.9818(d ₂₀ ²⁰)	0.7
水溶解度	0.4mg/L (23)	1000g/L (実測値)	4700g/L (実測値)	3.1mg/L
LogPow	5.27	<-3(実測値)	1.66(計算値)	3.51(実測値)
		-2.13(計算値)	1.4~1.66(計算値)	3.57(計算値)
用途	農薬	防しわ剤、界面活性剤、染料固着剤、紙の湿潤強化剤、農薬原料、ゴム薬	エポキシ樹脂硬化剤原料、湿潤紙増強剤	顔料中間体

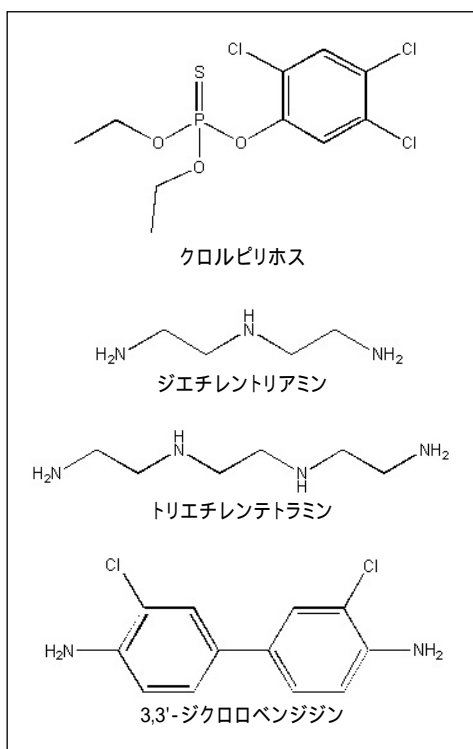


図 1 構造式

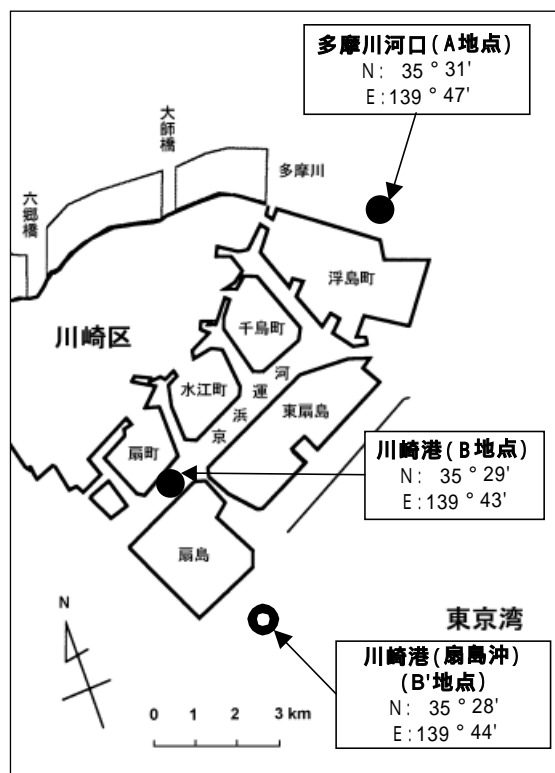


図 2 調査地点

2.2 調査地点及び試料採取

調査地点を図 2 に、各試料の概要を表 3 ~ 4 に示す。多摩川河口 (A 地点) 及び川崎港 (扇島沖) (B 地点) の 2 地点で生物試料を採取した。採取生物はスズキで、可食部のみをホモジナイズして分析用試料とした。

A 地点及び川崎港 (B 地点) の 2 地点で水質試料を採取した。各調査地点は約 500m 四方で、この範囲内でできるだけ分散された状態となるように採取点を選択し、表層水を 3 検体採取した。

表 3 生物試料の概要

調査地点	検体名	採取年月日	個体数	雌雄	平均体長 (cm)	平均体重 (g)
多摩川河口	A-1	2003.10.6	1	雌	42.0	1200
	A-2	2003.10.6	1	雌	46.0	1450
	A-3	2003.10.6	1	雌	45.0	1450
川崎港	B'-1	2003.10.6	2	雌	48.5	1975
	B'-2	2003.10.6	2	雌	48.5	1800
	B'-3	2003.10.6	2	混合	47.0	1700

表 4 水質試料の概要

調査地点	検体名	採取年月日	水温 (°C)	色相	透明度 (m)
多摩川河口	A-1	2003.9.30	20.0	灰緑色	1.0
	A-2	2003.9.30	20.5	灰緑色	1.0
	A-3	2003.9.30	20.4	灰緑色	0.9
川崎港	B-1	2003.9.30	21.4	青緑色	2.8
	B-2	2003.9.30	21.4	青緑色	3.0
	B-3	2003.9.30	21.4	青緑色	2.5

2.3 分析方法

2.3.1 クロルピリホス

クロルピリホスの分析フローを図 3 に、分析条件を表 5 に示す。

環境庁環境保健部保健調査室編「昭和 62 年度化学物質分析法開発調査報告書」³⁾の分析方法に準拠して分析を行った。この際、分析方法どおりに分析ができなかったため、操作に若干の変更を加えた。

まず、ヘキサン/アセトニトリル分配において、クロルピリホスがアセトニトリル層に回収されなかった。そこで、アセトニトリル飽和ヘキサン 15mL を 5mL に代えて試料を溶解し、ヘキサン飽和アセトニトリル 50mL を 60mL に代えて抽出を行った。この操作によりアセトニトリル層にクロルピリホスを回収することができた。

次に、フロリジルカラムクロマトグラフィーにおいて、油分が妨害となり、ヘキサン層 (Fr 1) にクロルピリホスが溶出してしまった。Fr 1 を GC/MS で測定したところ、クロルピリホスのピークが妨害なく確認できたため、Fr 1 を分析試料にすることとした。

さらに、GC/MS 測定時のモニターイオンが $m/z = 97$ に指定されていたが、妨害ピークが多く、ベースラインが著しく上昇した。そこで、定量イオンを $m/z = 314$ 、定性イオンを $m/z = 197$ として測定を行った。また、内標準物質としてフルオランテン-d₁₀ を使用し、濃度比と面積比により検量線を作成し、クロルピリホスを定量した。

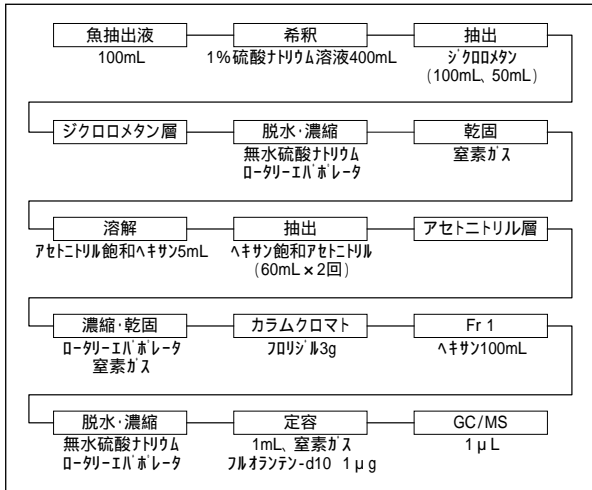


図 3 クロルピリホス分析フロー

表 5 クロルピリホス分析条件

項目	条件
使用機器	GC:HP 5890 / MS:JEOL Automass50
カラム	DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25 μm)
オープン温度	60 (1min.)-10 /min.-300 (5min.)
キャリアガス	ヘリウム、定圧モード(カラムヘッド圧:8psi)
注入方法	スプリットレス(パージ時間:1.5min.)
注入量	1 μL
注入口温度	280
イオン源温度	250
インターフェイス温度	280
イオン化法	EI
イオン化電圧/電流	70eV / 300 μA
検出法	SIM
モニターイオン(m/z)	クロルピリホス 314 (197 199 258 286) フルオランテン-d ₁₀ 212

2.3.2 ジエチレントリアミン及びトリエチレントラミン

DETA 及び TETA の分析フローを図 4 に、HPLC 分析条件を表 6 に示す。

環境庁環境保健部保険調査室編「昭和 59 年度化学物質分析法開発調査報告書」⁴⁾の分析方法に準拠して分析を行った。

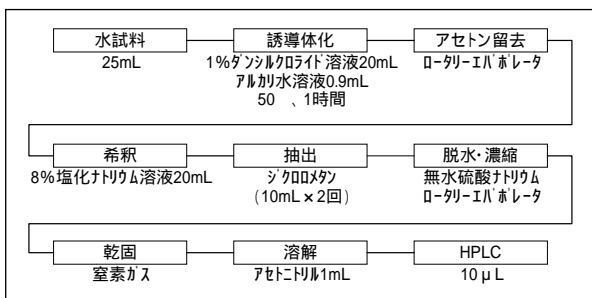


図 4 DETA 及び TETA 分析フロー

表 6 DETA 及び TETA 分析条件

項目	条件
(LC部)	
使用機器	HPLC:Waters 600 / 蛍光検出器:Waters 474
カラム	L-column ODS-L (オクタデシルシラン、150mm × 2.1mm)
移動相	水:アセトニトリル:酢酸 = 20:80:2
流量	1mL/min.
カラム槽温度	40
注入量	10 μL
(検出部)	
励起波長	350nm
蛍光波長	510nm

2.3.3 3,3 -ジクロロベンジジン

3,3 -ジクロロベンジジンの分析フローを図 5 に、GC/MS 分析条件を表 7 に示す。

環境省環境保健部環境安全課編「化学物質と環境平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書」⁵⁾の分析方法に準拠して分析を行った。

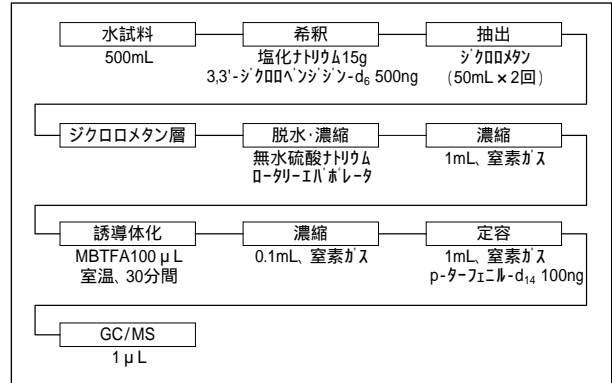


図 5 3,3 -ジクロロベンジジン分析フロー

表 7 3,3 -ジクロロベンジジン分析条件

項目	条件
使用機器	GC:HP 6890 / MS:HP 5973
カラム	DB-5ms (30m × 0.25mm × 0.25 μm)
オープン温度	60 (1min.)-10 /min.-300 (5min.)
キャリアガス	ヘリウム、定流量モード:1mL/min.
注入方法	スプリットレス(パージ時間:1min.)
注入量	1 μL
注入口温度	250
イオン源温度	230
インターフェイス温度	280
イオン化法	EI
イオン化電圧/電流	70eV / 300 μA
検出法	SIM
モニターイオン(m/z)	3,3'-ジクロロベンジジン(TFA体) 444 (409) 3,3'-ジクロロベンジジン-d ₆ (TFA体) 450 (415) p-ターフェニール-d ₁₄ 244

3 結果

3.1 生物試料

生物試料の調査結果を表 8 に、全国調査との比較を表 9 に示す。調査物質はクロルピリホス 1 物質である。

調査の結果、B 地点の 1 検体で検出され、濃度は 10ng/g-wet であった。全国調査の結果をみると、昭和 63 年度は 21 地点 72 検体のすべてで不検出であり、平成 15 年度は 9 地点 27 検体で検出されたのは、本市の 1 検体 (B - 2) のみであった。当該地域の水質及び底質中のクロルピリホス濃度が未測定であること、また、スズキが沿岸部から汽水域あるいは淡水域を回遊していることから、検出された直接の原因を推定するのは困難である。

3.2 水質試料

水質試料の調査結果を表 10 に、全国調査との比較を表 11 に示す。調査物質は、DETA、TETA 及び 3,3 -ジクロロベンジジンの 3 物質である。

調査の結果、3 物質ともすべての検体で不検出であった。全国調査の結果をみると、DETA 及び TETA は全検体で不検出である。3,3 -ジクロロベンジジンは、昭和 54 年度は全検体で不検出であるが、平成 15 年度は 1 検体で 0.014 μg/L の濃度で検出されている。

表 8 生物調査結果

(単位:ng/g-wet)

クロルピリホス	
A-1	tr(0.065)
A-2	tr(0.21)
A-3	tr(0.095)
B'-1	tr(0.071)
B'-2	10
B'-3	tr(0.12)
検出下限値	3
装置検出限界	0.024
検出数/検体数	1/6

tr(数値):開発者の検出下限値未満であるが、実測の検出下限値以上の濃度で検出

表 10 水質調査結果

(単位:µg/L)

	ジエチレン トリアミン	トリエチレン テトラミン	3,3'-ジクロロ ベンジジン
A-1	nd	nd	nd
A-2	nd	nd	nd
A-3	nd	nd	nd
B-1	nd	nd	nd
B-2	nd	nd	nd
B-3	nd	nd	nd
検出下限値	2	8	0.010
装置検出限界	1.36	0.72	0.00088
検出数/検体数	0/6	0/6	0/6

nd: 不検出

表 9 全国調査との比較(生物)

(単位:ng/g-wet)

	クロルピリホス			
	検出頻度		検出範囲	検出下限値
	検体	地点		
川崎市(平成15年度)	1/6	1/2	10	3
全 昭 和 63 年 度	0/72	0/21	不検出	5
国 平 成 15 年 度	1/27	1/9	10	3

表 11 全国調査との比較(水質)

(単位:µg/L)

	ジエチレントリアミン				トリエチレントラミン				3,3'-ジクロロベンジジン			
	検出頻度		検出範囲	検出下限値	検出頻度		検出範囲	検出下限値	検出頻度		検出範囲	検出下限値
	検体	地点			検体	地点			検体	地点		
川崎市(平成15年度)	0/6	0/2	不検出	2	0/6	0/2	不検出	8	0/6	0/2	不検出	0.010
全 昭 和 54 年 度	-	-	-	-	-	-	-	-	0/21	0/7	不検出	0.01~7
国 平 成 15 年 度	0/39	0/13	不検出	2	0/39	0/13	不検出	8	1/57	1/19	0.014	0.010

4 まとめ

本調査の結果は、「平成 16 年度版化学物質環境実態調査 - 化学物質と環境 - 」²⁾の中で、平成 15 年度初期環境調査結果として掲載されている。

環境省の「化学物質環境実態調査」における初期環境調査は、化学物質審査規制法指定化学物質や化学物質排出把握管理促進法の候補物質、非意図的生成物質、環境リスク初期評価及び社会的要因から必要とされる物質等を対象として、環境残留状況を把握することを目的としており、新規分析技術に関する知見も提供される。

当所では、未規制化学物質の環境濃度の実態把握を目的として、毎年数物質を対象に環境調査を行ってきたが、この受託事業で得られた知見が大いに役立っている。このことから、今後も本市の化学物質対策の一環として位置付け、受託事業を継続して行っていく予定である。

文献

- 1)環境省環境保健部環境安全課:平成 15 年度化学物質環境汚染実態調査委託業務実施要領 (2003)
- 2)環境省環境保健部環境安全課:平成 16 年度版 化学物質環境実態調査 - 化学物質と環境 - (2005)

- 3)環境庁環境保健部保健調査室:昭和 62 年度化学物質分析法開発調査報告書、134-143(1988)
- 4)環境庁環境保健部保険調査室:昭和 59 年度化学物質分析法開発調査報告書、158-164(1985)
- 5)環境省環境保健部環境安全課:化学物質と環境平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書、12-28(2003)