

平成 16 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 (2004)

千室 麻由子 Mayuko CHIMURO
 西村 和彦^{*1} Kazuhiko NISHIMURA
 千田 千代子 Chiyoko CHIDA
 小池 順一^{*2} Jun-ichi KOIKE

要 旨

本調査は、環境省受託事業「平成 16 年度化学物質環境実態調査」において、初期環境調査として実施したもので、調査地点は多摩川河口及び川崎港の 2 地点とし、水質試料及び底質試料を 1 地点あたり 3 検体採取した。また、調査物質は 2 物質で、水質では 1,3-ジクロロプロペン 1 物質、底質では 1,1'-ビス(*p*-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール 1 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」及び「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に記載されている分析法に準拠して分析を行った結果、2 物質とも全ての検体で不検出であった。

キーワード：化学物質と環境、1,3-ジクロロプロペン、1,1'-ビス(*p*-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール(ジコホル)

Key words：Chemicals in the Environment, 1,3-Dichloropropene, 1,1-Bis-(*p*-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol (Dicofol)

1 はじめに

本調査は、環境省からの受託事業である「平成 16 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 16 年度の調査対象物質は 2 物質で、川崎港湾域 2 地点で水質及び底質を対象に実態調査を実施したので結果を報告する。

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 2 物質の選定理由は、「平成 17 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。

1,3-ジクロロプロペンは、化学物質審査規制法(以下「化審法」とする。)第 2 種監視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。農薬(殺虫剤、防虫剤)としての用途のある物質で、直接土壌に散布されるが、大気、水質への進入量が多くなっている。生態リスク初期評価に必要なデータ取得のため、平成 15 年度に高感度の分析法が開発され、水質及び大気における実態把握が実施された。

1,1'-ビス(*p*-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール(以下「ジコホル」とする。)は、化審法第 1 種特定化学物質及び化管法第 1 種指定化学物質である。主として殺ダニ剤に使用されたが、現在、国内における製造・輸入及び使用実績はない。高濃縮性物質であるこ

とから、環境中に多量に存在する場合には生物体内に蓄積される可能性があり、環境中の存在状況を把握することが重要であるとされ、底質の調査が実施された。

表 1 調査物質及び調査媒体

調査物質	調査媒体
	水質 底質
1,3-ジクロロプロペン	
1,1'-ビス(<i>p</i> -クロロフェニル)- 2,2,2-トリクロロエタノール (別名:ジコホル)	

表 2 物理化学的性状及び用途

	1,3-ジクロロプロペン	1,1'-ビス(<i>p</i> -クロロフェニル)- 2,2,2-トリクロロエタノール (別名:ジコホル)
CAS登録番号	542-75-6	115-32-2
分子式	CHCl=CHCH ₂ Cl	C ₁₄ H ₉ Cl ₅ O
分子量	110.97	370.49
融点	-84、-50	77~78、77.5、 78.5~79.5
沸点	108、112 (trans-体)、 104 (cis-体)、 104.3~112.2 1.225(20 /4)、 d ₂₀ ⁴ =1.225、1.22(25)、 1.217~1.224(20)	180 (0.1mmHg)、 193 (360mmHg)
比重		1.13(2)
水溶解度	2g/L(20)、2.8g/L(20)、 0.15%、水に不溶	1.32mg/L(25)実測値)、 0.8mg/L(25)、不溶、 1.2mg/L(20)
LogPow	1.36~(cis-体実測値)、 cis-体1.36(実測値)、 trans-体1.41(実測値)、 1.36、2.29(計算値)、 1.36~1.41	3.54、5.02、4.28、 5.81(計算値)
分解性	難分解性	難分解性であると判断される物質
濃縮性	蓄積性がない又は低いと判断される化学物質	高濃縮性であると判断される物質
用途	殺虫剤、防虫剤等の農薬(土壌燻蒸剤)	農薬(殺虫剤)、ダニ専門殺虫剤

¹⁾平成17年度版 化学物質環境実態調査 - 化学物質と環境 - (平成16年3月 環境省環境保健部環境安全課)より

^{*1} 公害部化学物質対策課、^{*2} 公害部企画指導課

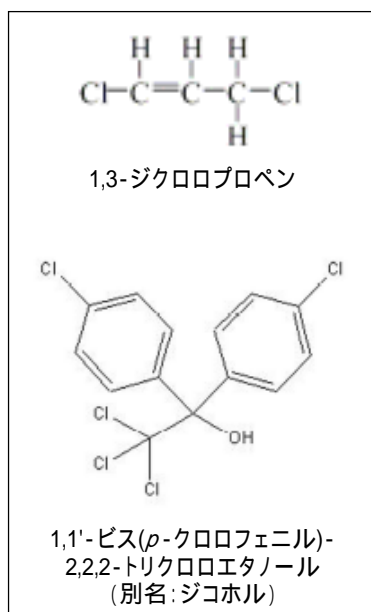


図1 構造式

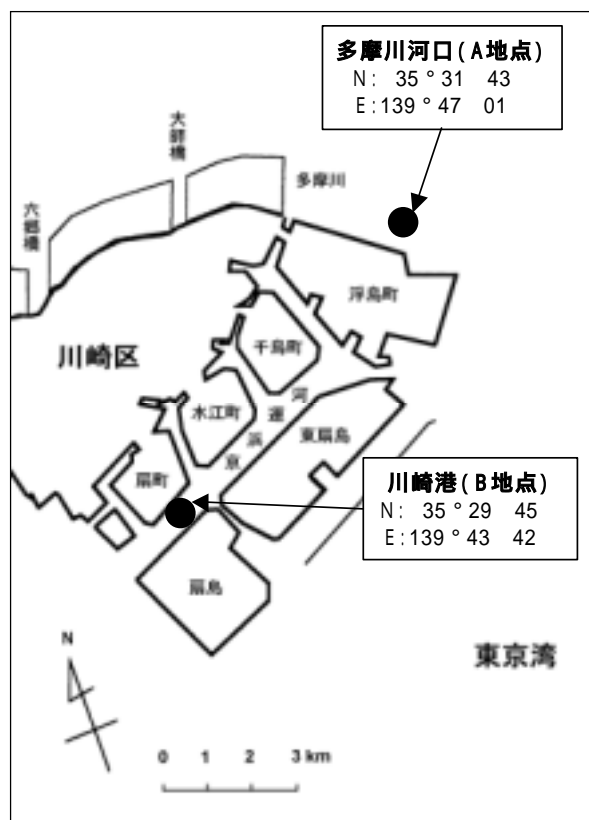


図2 調査地点

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に示す。

多摩川河口(A地点)及び川崎港(B地点)の2地点で水質試料及び底質試料を採取した。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、表層水及び底泥表層を3検体採取した。

表3 試料概要

調査媒体		水質試料			底質試料								
調査地点	検体名	採取年月日	水温(°C)	色相	透明度(m)	採取年月日	水深(m)	外観	色相	臭気	夾雑物	水分(%)	強熱減量(%)
多摩川河口	A-1	2004.12.13	14.7	灰緑色	2.3	2004.11.18	5.5	泥状	濃灰黒色	磯臭	植物片	42	8
	A-2	2004.12.13	14.9	灰緑色	1.4	2004.11.18	4.5	泥状	濃灰黒色	磯臭	植物片	48	11
	A-3	2004.12.13	14.7	灰緑色	1.8	2004.11.18	3.4	泥状	濃灰黒色	磯臭	植物片、貝殻、ゴカイ	39	8
川崎港	B-1	2004.12.13	15.9	青緑色	3.2	2004.11.18	14.0	泥状	黒色	硫化水素臭+タール臭	貝殻、植物片	46	9
	B-2	2004.12.13	15.7	青緑色	3.3	2004.11.18	13.5	泥状軟	黒色	硫化水素臭	貝殻、植物片	70	16
	B-3	2004.12.13	15.6	青緑色	3.9	2004.11.18	14.5	泥状	黒色	硫化水素臭(弱)	貝殻、植物片、ゴカイ	60	12

2.3 分析方法

2.3.1 1,3-ジクロロプロペン

1,3-ジクロロプロペンの分析フローを図3に、分析条件を表4に示す。

環境省環境保健部環境安全課編「平成15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、固相抽出を行った後、ガスクロマトグラフ質量分析法(以下「GC/MS法」とする。)で分析を行った。この際、分析操作に若干の変更を加えた。

まず、活性炭カートリッジから目的成分を溶出する際にジクロロメタンを5mL使用し、その後溶出液5mLを1

mLに濃縮することになっているが、窒素吹き付け濃縮時にサロゲート物質の回収率低下がみられた。その対処法として、溶出液の気化量を低減させるために溶出する際のジクロロメタン量を3mLとし、溶出液3mLを1mLに濃縮することとした。

さらに、GC/MS法で測定する際に、サロゲート物質の定量イオンがm/z=114に指定されていたが、目的物質からの干渉がみられたため、サロゲート物質の定量イオンを干渉がないm/z=116に変更した。

指定された方法は固相抽出法を採用しているが、サロゲート物質の回収率が必ずしも高くはないことから、パ

ージ&トラップ GC/MS 法を検討する余地もあると考えられる。

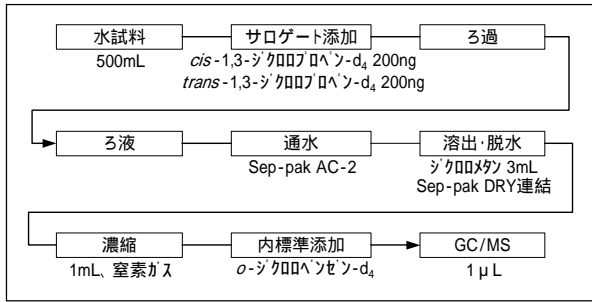


図3 1,3-ジクロロプロペン分析フロー

表4 1,3-ジクロロプロペン分析条件

項目	条件
使用機器	GC: HP 6890 series PLUS / MS: JEOL Automass SUN
カラム	G.L.Science Aquatic (60m × 0.25mm × 1.0 µm)
オープン温度	40 (3min)-5 /min-150 -10 /min-200 (1min)
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	180
イオン源温度	180
インターフェイス温度	180
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)	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン 110 (75) <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン 110 (75) <i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン-d ₄ 116 (79) <i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン-d ₄ 116 (79) <i>o</i> -ジクロロプロペン-d ₄ 150

2.3.2 ジコホル

ジコホルの分析フローを図4に、GC/MS 分析条件を表5に示す。

環境庁水質保全局水質管理課編「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」⁴⁾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。

標準試料の SCAN 測定の結果から、ジコホルの他に 4,4'-ジクロロベンゾフェノンのピークが検出された。両者のピーク強度比が一定でないことから、不純物として混入しているものではなく、ジコホルが注入口で熱分解して、4,4'-ジクロロベンゾフェノンが生成している可能性が考えられた。そこで、ジコホル (m/z = 139, 251) と 4,4'-ジクロロベンゾフェノン (m/z = 139, 250) を合算して定量を行ったが、良好な検量線が得られたため、この方法を採用することとした。

ジコホルが熱分解を起こしている可能性があることから、LC/MS 等による分析方法が開発されることが望まれる。平成 17 年度に、環境省がより高感度の分析法を開発している²⁾ことから、その公開が待たれるところである。

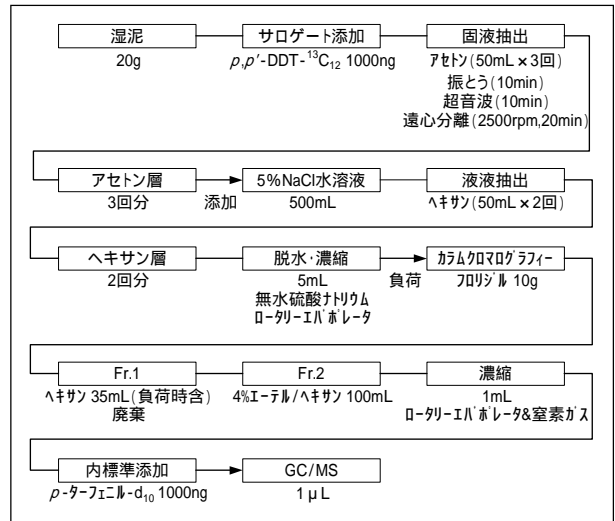


図4 ジコホル分析フロー

表5 ジコホル分析条件

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-280 (8min)
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: 1min.)
注入量	1 µL
注入口温度	250
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)	ジコホル 139 (250 251) <i>p,p'</i> -DDT- ¹³ C ₁₂ 247 (177) <i>p</i> -ターフェニル-d ₁₄ 244

3 結果

調査結果を表6に、全国調査との比較を表7に示す。

3.1 水質試料

水質試料における調査物質は 1,3-ジクロロプロペン 1物質であり、*cis*-体、*trans*-体を別々に定量した。検出下限値は、*cis*-体が 2.9ng/L、*trans*-体が 2.5ng/L であった。

調査の結果、全ての検体で *cis*-体、*trans*-体とも不検出であった。全国調査の結果をみると、昭和 59 年度は、異性体別のデータではないが、7 地点 21 検体のすべてで不検出であった。平成 15 年度は、*cis*-体、*trans*-体ともに 14 地点 42 検体のすべてで不検出であった。

3.2 底質試料

底質試料における調査物質はジコホル 1 物質である。検出下限値は、採取地点ごとの試料中の最大水分含量を考慮して算出してあり、A 地点で 1.2ng/g-dry、B 地点で 2.0ng/g-dry であった。

調査の結果、A 地点はすべての検体で不検出であった。B 地点は、クロマトグラムのベースラインに著しい上昇がみとめられたため、環境省の判断により欠測となっている。

全国調査の結果をみると、昭和 53 年度は 8 地点 24 検体のすべてで不検出であるが、平成 16 年度は 2 地点 4 検

体で1.7~6.4ng/g-dryの濃度で検出されている。検出下限値をみると、昭和53年度で3~11ng/g-dry、平成16年度で1.2ng/g-dryと、調査年度ごとに値が異なっている。このことから、「平成17年度版 化学物質環境実態

調査 - 化学物質と環境 - 」²⁾では、過去の検出下限値が今回の検出濃度より高いことから環境中濃度の傾向は判断できないと評価されている。

表6 調査結果

調査媒体 調査物質	水質 (ng/L)		底質 (ng/g-dry)
	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	1,1'-ビス(p-クロロフェニル)- 2,2,2-トリクロロエタノール (別名:ジコホル)
調査地点			
A-1	nd	nd	nd
A-2	nd	nd	nd
A-3	nd	nd	nd
B-1	nd	nd	欠側
B-2	nd	nd	欠側
B-3	nd	nd	欠側
検出下限値	2.9	2.5	1.2(A地点)、2.0(B地点)
装置検出限界	0.60	0.52	0.23
検出数/検体数	0/6	0/6	0/3

nd:不検出
欠側:ベースライン上昇のため、データなし(環境省の判断による)

表7 全国調査との比較

調査媒体 調査物質	水質 (ng/L)								底質 (ng/g-dry)			
	<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン				<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン				1,1'-ビス(p-クロロフェニル)- 2,2,2-トリクロロエタノール (別名:ジコホル)			
	検出頻度 検体	検出 地点	検出 範囲	検出下限値	検出頻度 検体	検出 地点	検出 範囲	検出下限値	検出頻度 検体	検出 地点	検出 範囲	検出下限値
川崎市(平成16年度)	0/6	0/2	不検出	2.9	0/6	0/2	不検出	2.5	0/3	0/1	不検出	1.2
全国 昭和53年度	-				-				0/24	0/8	不検出	3~11
昭和59年度	0/21	0/7	不検出	500~4000	(<i>cis</i> -体、 <i>trans</i> -体の区別なし)				-			
平成16年度	0/42	0/14	不検出	9	0/42	0/14	不検出	8	4/15	2/5	1.7~6.4	1.2

¹⁾平成17年度版 化学物質環境実態調査 - 化学物質と環境 - (平成18年3月 環境省環境保健部環境安全課)より

4 まとめ

本調査の結果は、「平成17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16年度初期環境調査及び詳細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16年度化学物質環境汚染実態調査委託業務実施要領(2004)

- 2) 環境省環境保健部環境安全課:平成17年度版 化学物質環境実態調査 - 化学物質と環境 - (2006)
- 3) 環境省環境保健部環境安全課:平成15年度化学物質分析法開発調査報告書、67-80(2004)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課:外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質、底質、水生生物)、1-16(1998)