

平成 17 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 (2005)

千室 麻由子 Mayuko CHIMURO
 千田 千代子 Chiyoko CHIDA
 高橋 篤 Atsushi TAKAHASHI
 西村 和彦* Kazuhiko NISHIMURA

要 旨

本調査は、環境省受託事業「平成 17 年度化学物質環境実態調査」において、初期及び詳細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、水試料を 1 地点あたり 3 検体採取した。調査物質は、2-メチルチオ-4-*tert*-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-*s*-トリアジン（以下、「イルガロール 1051」とする。）、*p*-オクチルフェノール、ノニルフェノール、*o*-ジクロロベンゼン及び *p*-ジクロロベンゼンの 5 物質で、「化学物質分析法開発調査報告書」、「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）」及び「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」に記載されている分析法に準拠して分析を行った。その結果、*p*-オクチルフェノールが 0.0040~0.013 $\mu\text{g/L}$ 、ノニルフェノールが 0.089~0.48 $\mu\text{g/L}$ 、*p*-ジクロロベンゼンが 0.0067~0.023 $\mu\text{g/L}$ の濃度で検出された。イルガロール 1051 及び *o*-ジクロロベンゼンの 2 物質はすべての検体で不検出であった。

キーワード：化学物質と環境、イルガロール 1051、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジクロロベンゼン
 Key words : Chemicals in the Environment, Irgarol 1051, Octylphenol, Nonylphenol, Dichlorobenzene

1 はじめに

本報告は、環境省からの受託事業である「平成 17 年度化学物質環境実態調査」¹⁾において、初期及び詳細環境調査として実施した調査である。平成 17 年度の調査物質は 5 物質で、川崎港湾域 2 地点で水試料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

調査物質は表 1 に示す 5 物質であり、調査媒体は水質である。

表 1 調査物質

調査名	物質名
初期環境調査	2-メチルチオ-4- <i>tert</i> -ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ- <i>s</i> -トリアジン (別名:イルガロール1051)
詳細環境調査	<i>p</i> -オクチルフェノール
	ノニルフェノール
	<i>o</i> -ジクロロベンゼン
	<i>p</i> -ジクロロベンゼン

また、各物質の物理化学的性状等^{3, 5, 8)}を表 2 に、構造式を図 1 に示す。

イルガロール 1051 は、光合成阻害作用をもつトリアジン系の除草剤であり、主に有機スズ代替船底防汚剤として使用されている。わが国では瀬戸内海での報告例があり、小型船舶の船底塗料に使用されている可能性が高いとされている²⁾。

*公害部化学物質対策課

表 2 物理化学的性状等

物質名	イルガロール1051	<i>p</i> -オクチルフェノール	ノニルフェノール
分子式	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ S	C ₁₄ H ₂₂ O	C ₁₅ H ₂₄ O
分子量	253.367	206.36	220.35
CAS No.	28159-98-0	140-66-9	25154-52-3
融点	130-133°C	84-85°C	-10°C(凝固点)
Log Pow	3.9	5.28(計算値)	3.28
蒸気圧	97mmHg(20°C)	4.7 × 10 ⁻³ kPa(74°C)	2.4 × 10 ⁻⁵ mmHg(25°C)
水溶解度	7mg/L(20°C)	不溶	実質的に不溶

物質名	<i>o</i> -ジクロロベンゼン	<i>p</i> -ジクロロベンゼン
分子式	C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₄ Cl ₂
分子量	147.0	147.0
CAS No.	95-50-1	106-46-7
融点	-17.3°C	53.5°C, 54°C
Log Pow	3.43(実測値)	3.57(実測値)
蒸気圧	200Pa(1.5mmHg)(25°C) 253Pa(1.9mmHg)(30°C)	0.08kPa(0.6mmHg)(20°C) 0.24kPa(1.8mmHg)(30°C)
水溶解度	100mg/L(20°C)	49mg/L(22°C) 79mg/L(25°C)

p-オクチルフェノール及びノニルフェノールは、主に界面活性剤や親油性フェノール樹脂の合成原料として使用されている物質である。2 物質とも各種の異性体が存在するが、商品としての使用状況を考慮して、本調査では、*p*-オクチルフェノールとして 4-*t*-オクチルフェノール、ノニルフェノールとして分岐型 4-ノニルフェノールの異性体混合物を対象とした^{3, 4)}。

o-ジクロロベンゼンは、主に農薬の原料や有機溶剤として用いられている。他に、グリースの洗浄剤、殺虫剤、消毒剤及び伝導熱媒体にも使用されている^{5, 6)}。

p-ジクロロベンゼンは白色結晶で、常温で昇華して強い臭いを放つ性質を持っている。主に衣類の防虫剤やトイレの防臭剤として使用されており、環境への排出のほとんどが家庭由来のものである。他に、合成樹脂や農薬の原料としても用いられている^{5, 7)}。

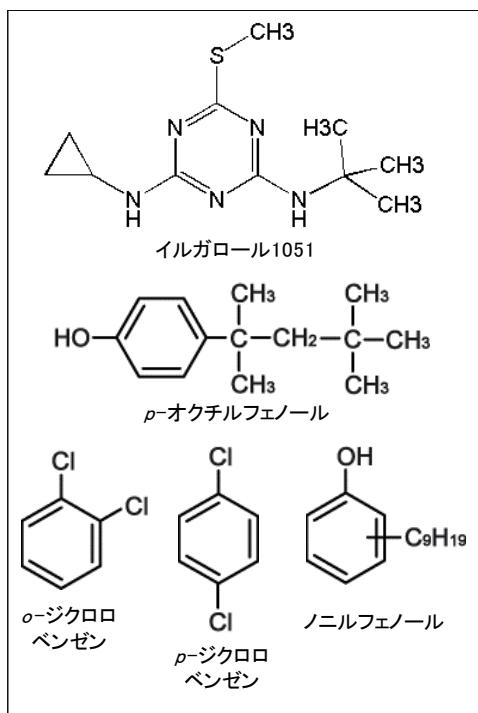


図1 構造式

2.2 調査地点及び試料採取

調査地点を図2に、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地点を選択し、ステンレス製バケツを用いて表層水を3検体ずつ採取した。採取した検体は保冷したまま試験室に持ち帰り、分析するまで冷蔵庫内で保管した。

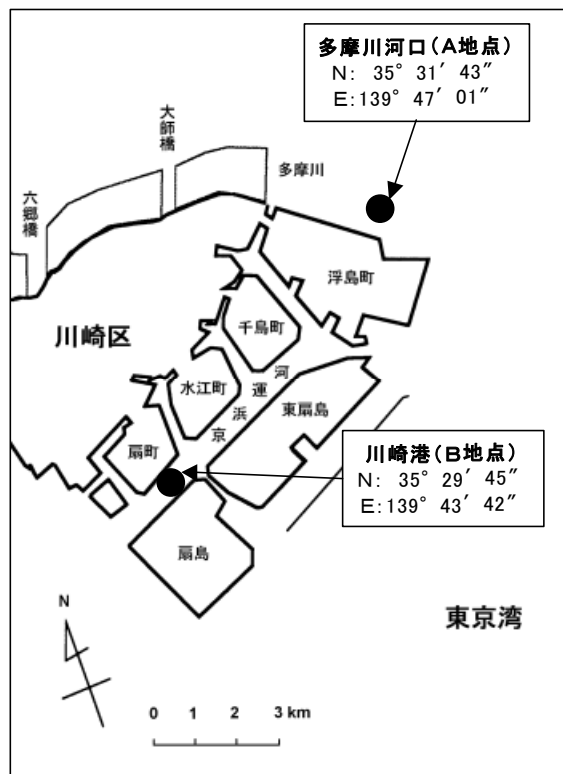


図2 調査地点

表3 試料概要

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	2005.10.25	18.7	灰緑色	3.0
	A-2	2005.10.25	18.9	灰緑色	2.5
	A-3	2005.10.25	19.0	灰緑色	2.7
川崎港	B-1	2005.10.24	20.5	濃緑青色	6.0
	B-2	2005.10.24	20.5	濃緑青色	7.0
	B-3	2005.10.24	20.0	濃緑青色	5.5

2.3 分析方法

2.3.1 イルガロール1051

イルガロール1051の分析フローチャートを図3に、GC/MSによる分析条件を表4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16年度化学物質分析法開発調査報告書」⁸⁾の分析法に準拠して分析を行ったが、若干の変更を加えた。変更点を以下に示す。

①水試料の吸引ろ過に使用するろ紙を、有機バインダーを含むGS25から、粒子保持能が1.0μmでほぼ同等レベルであり有機バインダーを含まないGF/Bに変更した。

②ろ紙上の残渣は、ジクロロメタンに浸漬して超音波抽出を行い、遠心分離して上澄みを採取した。

③通液後の固相カラムの乾燥は、溶出溶媒が疎水性の高いジクロロメタンであることから、50分間窒素ガス吹付けながら十分に吸引乾燥した。

図3に従って分析を行ったところ、イルガロール1051の検出下限値は0.008μg/L、回収率は135%であった。

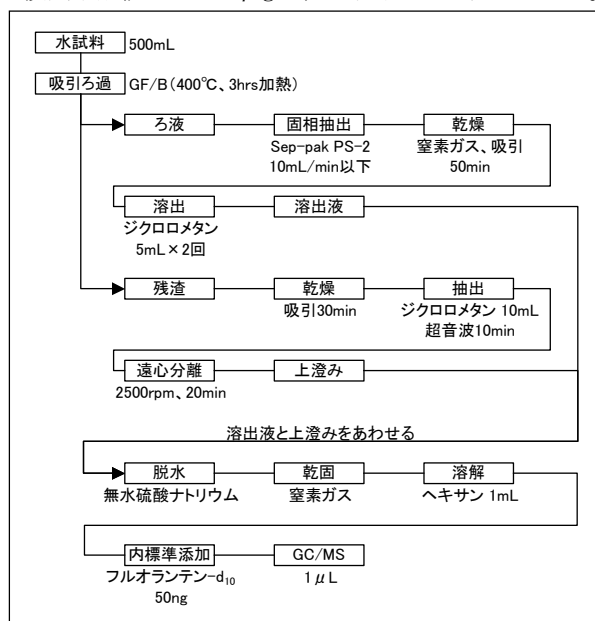


図3 イルガロール1051分析フローチャート

表4 イルガロール1051分析条件

項目	条件
GC/MS機器	GC:HP 5890 II / MS:JEOL Automass50 II
カラム	DB-5ms (30m × 0.25mm φ × 0.25 μ m)
カラム槽温度	50°C (2min) → 20°C / min → 150°C (0min) → 10°C / min → 280°C (5min)
注入口温度	250°C
注入法	スプリットレス (パージオフ時間: 1min)
注入量	1 μ L
キャリアガス	ヘリウム
カラムヘッド圧	10Psi (定圧モード)
インターフェース温度	280°C
イオン源温度	250°C
イオン化電圧/電流	70eV / 300 μ A
イオン化法	EI
検出法	SIM
モニターイオン(m/z)	イルガロール1051: 253(測定イオン) 238, 182, 196(確認イオン) フルオランテン-d ₁₀ : 212(測定イオン) 182(確認イオン)

2.3.2 p-オクチルフェノール及びノニルフェノール

アルキルフェノール類の分析フローチャートを図4に、GC/MSによる分析条件を表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(水質、底質、水生生物)」⁹⁾の分析法に準拠して分析を行った。シリカゲルカラムによるクリーンアップ及びエチル誘導体化は行わなかった。また、内標準物質は、対象物質にリテンションタイムが近く、ピーク形状の挙動が似ていることから、フェナントレン-d₁₀のみを使用することとした。

図4に従って分析を行ったところ、p-オクチルフェノールの検出下限値が0.0019 μ g/Lで回収率が75%、ノニルフェノールの検出下限値が0.032 μ g/Lで回収率が68%であった。

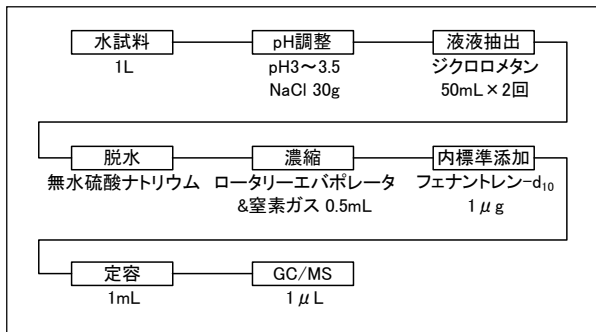


図4 アルキルフェノール類分析フローチャート

表5 アルキルフェノール類分析条件

項目	条件
GC/MS装置	GC:HP 5890 II / MS:JEOL Automass50 II
カラム	DB-5ms (30m × 0.25mm φ × 0.25 μ m)
カラム槽温度	60°C (1min) → 10°C / min → 280°C (5min)
注入口温度	250°C
注入法	スプリットレス (パージオフ時間: 1min)
注入量	1 μ L
キャリアガス	ヘリウム
カラムヘッド圧	10Psi (定圧モード)
インターフェース温度	280°C
イオン源温度	250°C
イオン化電圧/電流	70eV / 300 μ A
イオン化法	EI
検出法	SIM
モニターイオン(m/z)	p-オクチルフェノール: 135(測定イオン) 107, 206(確認イオン) ノニルフェノール: 135(測定イオン) 107, 220(確認イオン) フェナントレン-d ₁₀ : 188(測定イオン)

2.3.3 o-ジクロロベンゼン及びp-ジクロロベンゼン

ジクロロベンゼンの分析フローチャートを図5に、パージトラップ-GC/MSによる分析条件を表6に示す。

環境庁水質保全局水質管理課編「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)」¹⁰⁾の分析法に準拠して分析を行った。

図5に従って分析を行ったところ、o-ジクロロベンゼンの検出下限値が0.00082 μ g/Lで回収率が108%、p-ジクロロベンゼンの検出下限値が0.0015 μ g/Lで回収率が109%であった。

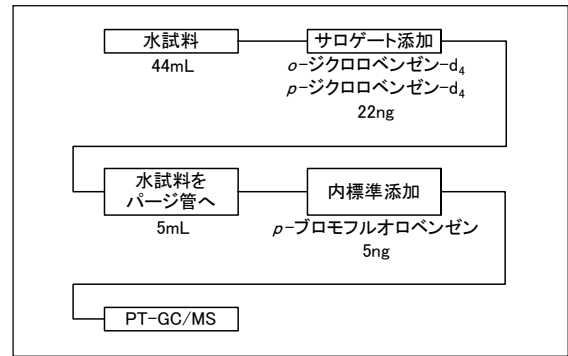


図5 ジクロロベンゼン分析フローチャート

表6 ジクロロベンゼン分析条件

項目	条件
PT装置	PT:Tekmer AQUA PT 5000J オートサンプリャー:AQUA auto 70
トラップ管	Tekmer Purge Trap K (VOCARB 3000)
パージ時間	8min
パージ容器導入量	5mL
ドライパージ時間	3min
MCSライン温度	200°C
クライオフォーカス温度	-150°C
トラップ管加熱温度	210°C
トラップ管加熱時間	6min
注入温度	220°C
注入時間	3min
GC/MS機器	GC:Agilent 6890 / MS:JEOL AMS K-9
カラム	Aquatic-2 (60m × 0.25mm φ × 1.4 μ m)
カラム槽温度	40°C (3min) → 5°C / min → 145°C (0min) → 10°C / min → 200°C (10min)
インターフェース温度	230°C
イオン源温度	250°C
イオン化電圧/電流	70eV / 300 μ A
イオン化法	EI
検出法	SIM
モニターイオン(m/z)	o-, p-ジクロロベンゼン: 146(測定イオン) 148(確認イオン) o-, p-ジクロロベンゼン-d ₄ : 152(測定イオン) p-ブロモフルオロベンゼン: 95(測定イオン)

3 結果

調査結果を表7に示す。

イルガロール1051及びo-ジクロロベンゼンはすべての検体で不検出であった。

p-オクチルフェノール、ノニルフェノール及びp-ジクロロベンゼンはすべての検体で検出された。その濃度は、p-オクチルフェノールが0.0040~0.013 μ g/L、ノニルフェノールが0.089~0.48 μ g/L、p-ジクロロベンゼンが0.0067~0.023 μ g/Lであった。

p-オクチルフェノール及びノニルフェノールは、魚類に対して内分泌攪乱作用を有することが推察された物質である。それぞれの予測無影響濃度(影響がないと予測される水中濃度)は、0.992 μ g/L及び0.608 μ g/Lとさ

れているが、本調査結果で予測無影響濃度を超過した検体はなかった。

表7 調査結果

調査物質 調査地点	(単位: μg/L)				
	イルガロール 1051	p-オクチル フェノール	ノニル フェノール	o-ジクロロ ベンゼン	p-ジクロロ ベンゼン
A-1	nd	0.0095	0.20	nd	0.017
A-2	nd	0.013	0.48	nd	0.023
A-3	nd	0.0078	0.16	nd	0.017
B-1	nd	0.010	0.28	nd	0.011
B-2	nd	0.0040	0.15	nd	0.0074
B-3	nd	0.0046	0.089	nd	0.0067
検出下限値	0.008	0.0019	0.032	0.00082	0.0015
装置検出限界	0.0013	0.00087	0.022	0.00051	0.0014
検出数/検体数	0/6	6/6	6/6	0/6	6/6

nd: 不検出

4 まとめ

本調査の結果は、「化学物質環境実態調査—化学物質と環境—」に掲載される予定である。

環境省の「化学物質環境実態調査」における初期環境調査及び詳細環境調査は、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の特定化学物質及び監視化学物質、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」の指定化学物質候補物質、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に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いる。受託事業で検出された物質については、調査範囲を市内全域の河川及び海域に拡げて濃度分布を調査し、化学物質の環境残留状況の把握に努めている。

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) 安井久二：船底塗料用防汚剤をめぐって—トリブチルスズから代替化学物質へ—、日本海洋生物研究所年報、54-67(2004)
<http://www.mbrij.co.jp/nenpou/2004-54-67.pdf>
- 3) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価、第2巻、108-120, 206-219(2003)
- 4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)化学物質評価研究機構、(独)製品評価技術基盤機構：化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.1 ノニルフェノール(2005)
http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/242riskdoc.pdf
- 5) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価、第1巻、194-207, 208-220(2002)
- 6) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)化学物質評価研究機構、(独)製品評価技術基盤機構：化学

物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.2 o-ジクロロベンゼン(2005)

http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/139riskdoc.pdf

- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構、(財)化学物質評価研究機構、(独)製品評価技術基盤機構：化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No.76 p-ジクロロベンゼン(2005)
http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hyoukasyo/140riskdoc.pdf
- 8) 環境省環境保健部環境安全課：平成16年度化学物質分析法開発調査報告書、67-80(2004)
- 9) 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)、II1-II16(1998)
- 10) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)、36-48(2000)