

川崎市内の水環境における 1,3-ブタジエンの実態調査

Investigation of 1,3-butadiene in Environmental Water in Kawasaki City

千田 千代子 Chiyoko CHIDA
井上 法和 Norikazu INOUE
千室 麻由子 Mayuko CHIMURO

要 旨

1,3-ブタジエンは、「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」の第一種指定化学物質並びに水質汚濁に係る要調査項目に選定され、川崎市における PRTR 制度に基づく届出データにおいて水域への排出が確認されていることから、市内の河川及び海域における汚染状況を把握するため実態調査を行った。調査地点は、河川 9 地点及び海域 14 地点とし、河川については水質試料のみを、海域については水質及び底質試料を調査対象とした。この結果、河川の水質試料及び海域の底質試料では検出されなかったが、海域の水質試料では 1,3-ブタジエンが $<0.01\sim 0.64\mu\text{g/L}$ 検出され、環境中に残留していることが確認された。しかし、浮島沖や扇島沖の水質及び底質で検出されないことから、水環境中に排出された 1,3-ブタジエンは拡散していないこと並びに懸濁物質及び底質には吸着していないことが考えられた。

キーワード：1,3-ブタジエン、P・T-GC/MS 分析、水環境

Key words : 1,3-butadiene, P・T-GC/MS analysis, environmental water

1 はじめに

1,3-ブタジエンは、「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」の第一種指定化学物質に指定され^{1), 2)}、また、有害大気汚染物質として指針値が示されている物質並びに毒性情報等の収集、水環境中の存在状況や実態調査等を通じて新たな知見の収集に努めるべき水質汚濁に係る要調査項目として選定されている。また、1,3-ブタジエンは、石油化学工業分野で主に合成ゴム及び合成樹脂等の原料として広く使用され、国内における生産量は年間約 140 万トンである。これらの生産過程で排出された 1,3-ブタジエンは、そのほとんどが大気環境中に移行し、公共用水域への排出量は少なく、さらにその物理化学的性状から水環境中には残留しないとされ、水環境における調査報告は少ない。一方、川崎市における PRTR 制度による届出データでは 1,3-ブタジエンは臨海部の海域への排出が報告されている。これらのことから、水環境への影響を把握するため、市内の実態調査を行ったので報告する

2 調査方法

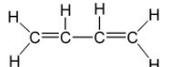
2.1 調査対象物質

調査対象とした 1,3-ブタジエンの物理化学的性状及び用途等^{1), 2) 3)} について表 1 に示す。

2.2 調査地点及び採取年月日

調査地点は、図 1 に示す市内河川 9 地点及び海域 14 地点とした。河川については、水質試料を 2007 年 11 月 20 日に採取した。また、海域については、水質試料を 2007 年 9 月 4、10、18 日に 14 地点で、さらに 12 月 4 日にも同地点で採取した。また、底質試料は 9 月 4、10、18 日

表 1 1,3-ブタジエン物理化学的性状

CAS番号		106-99-0	
化学物質排出把握管理促進法		第一種指定化学物質	1-268
化学物質審査規制法		第二種監視化学物質	2-17
構造式	分子式		C ₄ H ₆
分子量		54.09	
物理的 化学的 性状	性状	常温で特臭のある無色気体	
	融点	-108.966°C	
	沸点	-4.5°C	
	比重	0.6149g/cm ³ (25°C)	
	蒸気圧	2110mmHg (=5.73×10 ⁵ Pa) (25°C)	
	分配係数 (1-オクタノール/水) (logPow)	1.99	
	加水分解性	加水分解を受けやすい化学結合なし	
水溶性 (水溶解度)	735mg/L (20°C)		
土壌吸着係数	Koc=44		
用途	合成ゴムの原料 (SBR, NBR等)、合成樹脂 (ABS樹脂)の原料、他の化学物質の原料等		
生産量	1,400,000 t (2005年)		

に 13 地点で採取した。

2.3 試料採取及び保存方法

水質試料の採取については、AQUAAuto70 オートサンプラー用バイアル瓶に静かに採取し気泡が入らないように密栓し冷暗状態で持ち帰った。速やかにサロゲート物質を添加し分析を行うが、直ちに分析できないときは冷暗所で保存した。また、底質試料については、エクマンページ採泥器で底泥表層を採取し、小石、貝殻などの固形



図 1 河川及び海域の調査地点

物が含まないように速やかに 100mL デュラン瓶に移し入れ、空隙が残らないように直ちに密栓し冷暗状態で持ち帰り保存した。

2.4 分析方法

1,3-ブタジエンの分析は、平成 11 年度要調査項目等調査マニュアル³⁾に準拠して行った。

標準試薬等は、1,3-ブタジエン標準溶液がスペルコ製、1,3-ブタジエン-d₆ (揮発性有機物質測定用サロゲート物質混合標準溶液Ⅱ) が林純薬工業製、フルオロベンゼン (内標準物質) がスペルコ製を用いた。これらの標準原液等は、揮発しないようにドライアイスメタノール槽で冷却しながらメタノール (関東化学製水質試験用) で適宜希釈し調整した。標準調整用の水は、超純水 (Milli-Q) 及びミネラルウォーター (volvic) を用いた。

水質試料については、バイアル瓶に採取した水質試料にサロゲート物質として 1,3-ブタジエン d₃ 5 mg/L を 4.4 μL を添加し冷暗所で保存した。このサロゲート物質を添加した水質試料 5mL をパージ管に入れ、内標準物質としてフルオロベンゼンを試料濃度換算値 1.0 μg/L となるように 5 ng 添加し、パージ・トラップー質量分析計 (以下、P・T-GC/MS という。) で分析した。

また、底質試料については、試料 40g を遠心管に採り、3000rpm で 10 分間遠心分離し上澄みは捨て、底質にサロゲート物質 1,3-ブタジエン-d₆ を添加し、メタノール 10mL を添加し超音波抽出を行う。遠心分離後、メタノール層をメスフラスコに入れ、同様の操作を繰り返す。このメタノール層を 20mL に定容して試料液とする。これらの操作過程では揮散しないように、氷浴やドライアイスメタノール槽などで冷却しながら行った。水 9.9mL に対してメタノール 0.1mL の割合となるように試料液を調整し、内標準物質を添加し P・T-GC/MS で分析した。

水質試料及び底質試料の分析フローチャートを図 2、3 に示す。また、P・T-GC/MS 分析条件を表 2 に示す。なお、トラップ管は VOCARB3000 を用いた。

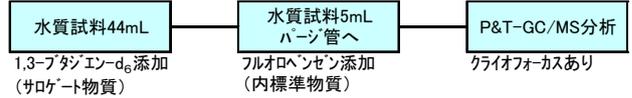


図 2 水質試料分析フローチャート

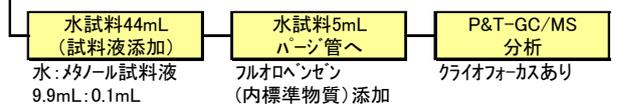
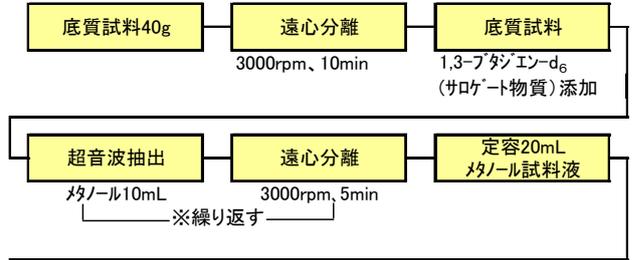


図 3 底質試料分析フローチャート

表 2 P・T-GC/MS 分析条件

パージ&トラップ装置	パージ&トラップ: Tekmer AQUA PT 5000J オートサンプラー: AQUAauto 70
トラップ管: Tekmer Purge Trap K (VOCARB 3000)	
パージ時間(min): 6	ドライパージ(min): 5
MCSライン温度(°C): 40	クライオフォーカス温度(°C): -150
デソープ温度(°C): 210	デソープ時間(min): 6
注入温度(°C): 220	注入時間(min): 3
ベイク温度(°C): 200	ベイク時間(min): 25
GC-MS装置	GC: Agilent 6890 MS: JEOL JMS-Q1000GC K9
Aquatic-2	
使用カラム: (25%Diphenyl75%Dimethylpolysiloxane 60m × 0.25mm φ × 1.4 μm)	
カラム温度(°C): 35°C (10min) → 10°C/min → 240°C (2min)	
イオン化温度(°C): 230	イオン源温度(°C): 220
イオン化電圧(eV): 70	イオン化電流(μA): 100
イオン化法: EI 検出モード: SIM	
測定イオン	1,3-ブタジエン: 54m/z, 53m/z, 39m/z 1,3-ブタジエン-d ₆ : 60m/z, 58m/z, 42m/z フルオロベンゼン: 96m/z

3 結果及び考察

3.1 検量線及び回収率

水質試料において、1,3-ブタジエンはピーク形状も安定し、標準試料 0.01~1.0 μg/L まで良好な直線性を示す検量線が得られた。低濃度及び高濃度の検量線を図 4 に示す。また、標準試料 1.0 μg/L のクロマトグラムを図 5 に示す。添加回収試験は、河川水及び海水における回収率が約 93~101% となり良好な結果であった。また、内標準物質でサロゲート物質の回収を確認すると 71~104% であった。

底質試料においても標準試料 0.01~1.0 μg/L まで良好な直線性を示す検量線が得られた。添加回収試験では回収率 81~96% となったが、内標準物質から求めたサロ

ゲートの回収率は低くばらつきがみられた。1,3-ブタジエンは、沸点が-4.5℃と低く常温では気体であるため、底質試料の抽出操作過程において揮散しやすいことが影響していると思われる、抽出操作について新たに検討していく必要がある。

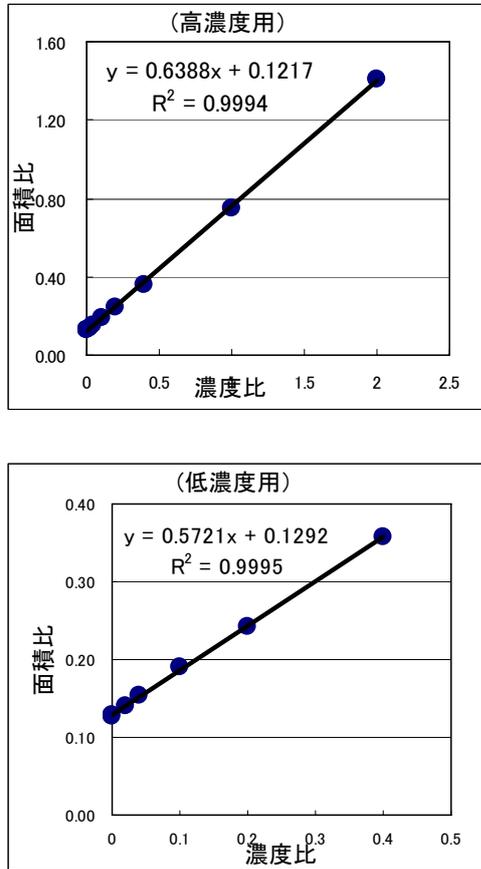


図4 1,3-ブタジエンの検量線

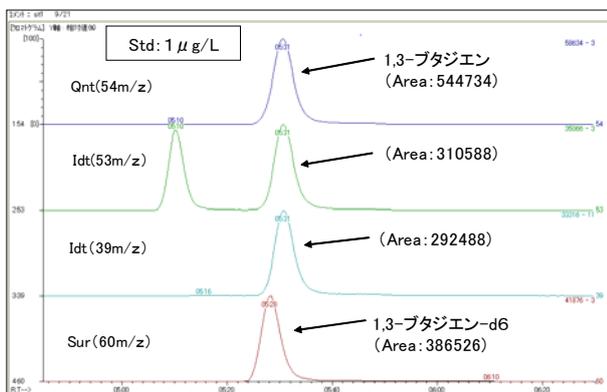


図5 1,3-ブタジエンのクロマトグラム

3.2 河川及び海域における水質の調査結果

川崎市内の河川及び海域における水質の調査結果を表3に示す。また、環境省が1999年に行った水質における要調査項目存在状況調査の結果を表4に示す¹⁾。

河川9地点の水質試料において1,3-ブタジエンは検出下限値0.01 μg/Lを下回り不検出であった。

海域調査において、9月調査では14地点中6地点で、12月調査では14地点中7地点で検出し、検出率は約50%であった。また、その濃度範囲はそれぞれ<0.01~0.64 μg/L、<0.01~0.38 μg/Lとなり、環境省が行った要調査項目存在状況調査の結果<0.01~0.02 μg/Lよりも高い濃度で検出された。このことから、1,3-ブタジエンは、その物理化学的性状により水中には残留しないと考えられているが、本調査において排出源のある水域では残留していることが確認された。

次に、海域の調査地点14地点の濃度分布を図6に示す。調査対象とした地点は、No.1から6、10と12の運河の内側の地点と、東扇島防波堤の外側の東京湾にある地点である。また、川崎市のPRTR制度の届出データから、臨海部の海域へ排出している事業場を丸で示した。また、この地域には大気中に排出している事業場や石油系大規模事業場などがある。

この調査地点の中で、最も濃度が高く検出されたNo.3は9月が0.64 μg/L、12月が0.38 μg/Lであった。次に濃度が高かったNo.1では9月が0.06 μg/L、12月が0.20 μg/Lとなり、他にNo.2、6、9、10でも検出された。このことから、水域に排出されている周辺では、1,3-ブタジエンが残留していることが確認された。また、排出源から離れている調査地点No.4、5、7、8、11、12、13、14では検出されなかった。

表3 水質試料における調査結果

調査水域	調査日	検出下限値 (μg/L)	検体数	検出範囲 (μg/L)	検出数 / 検体数
海域	2007.9.4	0.01	3		
	2007.9.10	0.01	6	<0.01~0.64	6/14
	2007.9.18	0.01	5		
	2007.12.4	0.01	14	<0.01~0.38	7/14
河川	2007.11.20	0.01	9	<0.01	0/9

表4 調査項目存在状況調査(水質)1999年度環境省データ

調査水域	検出下限値 (μg/L)	検体数	検出範囲 (μg/L)	検出数 / 検体数
公共用水域	0.01	147	<0.01~0.02	4/147

3.3 海域における底質の調査結果

海域における底質の調査結果を表5に示す。また、表6に環境省が行った2002年度の要調査項目存在状況調査結果を示す¹⁾。

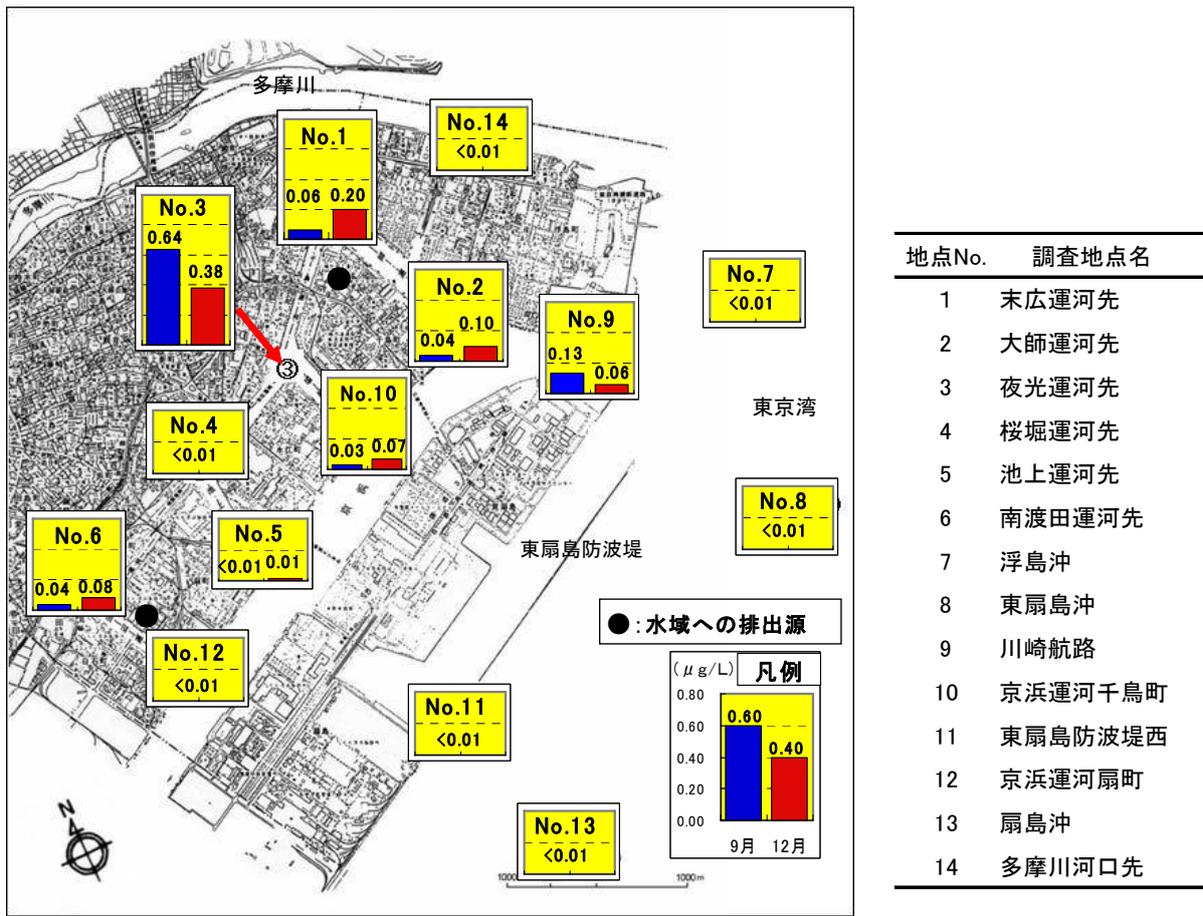


図6 海域における水質中の1,3-ブタジエンの濃度分布

底質13地点においては検出下限値1 μg/kgを下回り不検出であった。要調査項目存在状況調査においても同様に検出されなかった。しかし、同地点の水質試料から検出されていること、また、1,3-ブタジエンの土壌吸着係数が低いことから水中の懸濁物質及び底質には吸着されにくいと考えられた。

表5 底質試料における調査結果

調査水域	調査日	検出下限値 (μg/kg-dry)	検体数	検出範囲 (μg/kg-dry)	検出数 / 検体数
	2007.9.4	1	3	<1	
海域	2007.9.10	1	6	<1	0/13
	2007.9.18	1	4	<1	

表6 要調査項目存在状況調査(底質)2002年度環境省データ

調査水域	検出下限値 (μg/kg-dry)	検体数	検出範囲 (μg/kg-dry)	検出数 / 検体数
公共用水域	1	24	<1	0/24

4 まとめ

P-T-GC/MSによる1,3-ブタジエンの分析方法は、水質試料において良好な結果であった。しかし、底質試料では問題点も多く、新たな分析方法の検討が必要である。

実態調査の結果、海域の水質において、<0.01~0.64 μg/L で検出された。しかし、浮島沖や扇島沖などの排出源から離れている地点の水質及び底質は不検出だったことから、拡散や吸着はされず、大気中に移行していることも考えられた。

また、排出源付近の海域から検出されており、引き続き監視していく必要があると考えられた。

5 参考文献

- 1) 産業技術総合研究所 化学物質管理研究センター：詳細リスク評価書 1,3-ブタジエン 第一版 (2004)
- 2) 化学工業日報社：15308 の化学商品 (2008)
- 3) 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) (1999)