

川崎市における地下水、河川及び海域中のアクリロニトリルの実態調査

Investigation of acrylonitrile in Environmental Water in Kawasaki City

井上 法和 Norikazu INOUE
 千田 千代子 Chiyoko CHIDA
 千室 麻由子 Chimuro MAYUKO

要 旨

「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であり、川崎市における届出データにより、水域への排出があったアクリロニトリルについて、市域の地下水、河川及び海域中の存在状況を把握するために実態調査を行った。

分析は固相マイクロ抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法で行った。調査の結果、アクリロニトリルの濃度は、地下水及び河川では全調査地点において定量下限値以下であった。海域では夜光運河先を中心として定量下限値以上の濃度が検出されたが、初期リスク評価書中の環境中の水生生物に対する無影響濃度と比較すると、非常に低い濃度であった。また、海域における底質の調査では、全調査地点において定量下限値以下の濃度であった。

キーワード：アクリロニトリル、GC/MS、固相マイクロ抽出法、地下水、河川、海域

Key words : acrylonitrile, GC/MS, solid phase micro extraction, groundwater, riverwater, sea area

1 はじめに

1999年7月に「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」(化管法)が公布された。これにより化管法の対象事業者は、自ら把握した前年度分の排出量・移動量について都道府県を經由して国に届出を行うことになっている。化管法では、政令により「第一種指定化学物質」及び「第二種指定化学物質」が定められている。2006年度には、このうち第一種指定化学物質であり、川崎市における届出データにより、水域への排出が多かったアクリル酸メチル及び塩化メチルについて実態調査¹⁾を行った。2007年度は、同じく第一種指定化学物質であり、届出データにより水域への排出があるアクリロニトリルについて、市域の地下水、河川及び海域中の存在状況を把握するために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

調査対象物質としたアクリロニトリルの物理化学的性状及び用途について表1に示す。

2.2 試料採取地点

地下水は平成19年度川崎市地下水調査事業(測定計画調査及び市計計画調査)に併せて採取した54地点、河川は9地点、海域は14地点について調査を行った。なお、海域については底質の調査も併せて行った。

地下水の調査地点を図1に、河川及び海域の調査地点を図2に示す。

2.3 試料採取年月日

地下水については2007年10月から11月に54地点で、河川については11月20日に9地点で、海域については

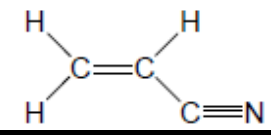
9月4日、10日、18日に合わせて10地点で、12月4日に14地点でサンプリングを行った。

2.4 試料採取及び保存方法

水質試料については、AQUAAuto70 オートサンプラー用バイアル瓶44mLに静かに満たし、気泡が入らないようにして密栓し、直ちに冷暗所に保存した。

底質試料については、エクマンバージ採泥器を用いて底質表面の泥を採取し、ガラス容器に入れて密栓して、直ちに冷暗所に保存した。

表1 アクリロニトリルの物理化学的性状及び用途

物質名	アクリロニトリル
CAS登録番号	107-13-1
化審法整理番号	2-1513
構造式	
分子式	C ₃ H ₃ N
分子量	53.06
外観	無色液体
融点	-83.55℃
沸点	77.3℃
比重	0.806(20℃/4℃)
蒸気圧	11.0kPa(20℃)
水溶解度	74.5g/L(25℃)
国内製造量	737,813t(2001年)
用途	合成繊維、ABS樹脂、AS樹脂、合成ゴム等の樹脂原料

バイアルからファイバーを抜き精製水で軽く洗浄後、速やかにガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC/MSという。)に導入して3分間加熱脱着した。

底質の分析において、試料 20g(湿泥)を 50mL共栓付遠心管にとり、アクリロニトリル-d₃を 40ng及び精製水 20mLを加えて 10 分間超音波抽出した。抽出後、2000rpmで 10 分遠心分離を行い、水層を回収した。同様の抽出操作を計 3 回繰り返し、抽出液を合わせ 80mLに定容した。次に 20mLを分取して、以下水質試料と同様にSPMEで抽出後、GC/MSで測定した。

GC/MS 分析により得られたクロマトグラム上のピーク面積とサロゲート物質のピーク面積の比から作成した検量線によって定量値を求めた。

分析の手順を図 3 に、GC/MS の条件を表 2 に示す。

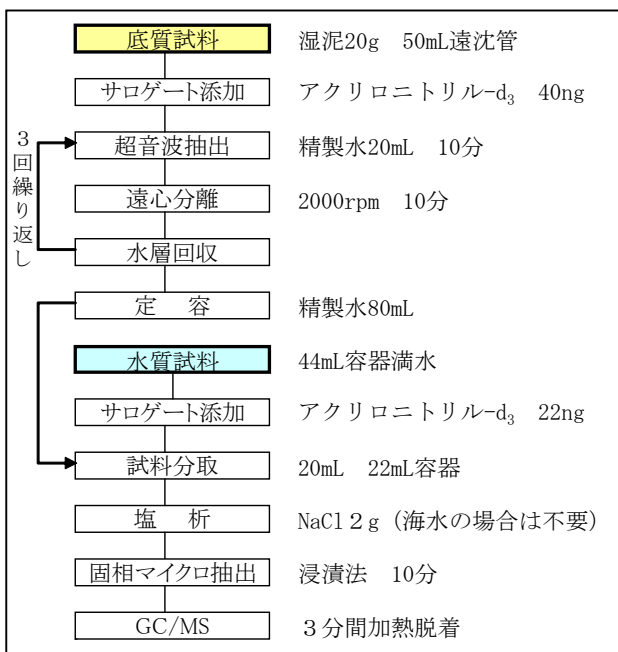


図 3 アクリロニトリルの分析手順

表 2 GC/MS の条件

GC	: Agilent 6890
MS	: Agilent 5973
カラム	: DB-WAXETR (J&W) 60m×0.32mmφ×1.0μm
キャリアガス	: ヘリウムガス
注入方法	: スプリットレス
注入口温度	: 240℃
インターフェース温度	: 240℃
昇温条件	: 40℃ (5min) →10℃/min→160℃ (0min) →25℃/min→240℃ (6min)
イオン化電圧	: 70eV
イオン化法	: EI法
測定イオン(M/z)	: アクリロニトリル (53, 51) アクリロニトリル-d ₃ (56, 54)

3 結果及び考察

3.1 検量線

アクリロニトリル標準液とアクリロニトリル-d₃の面積比から検量線を作成したところ、0.00005mg/L～0.0005mg/Lで良好な直線性を示した。図 4 に検量線を示す。

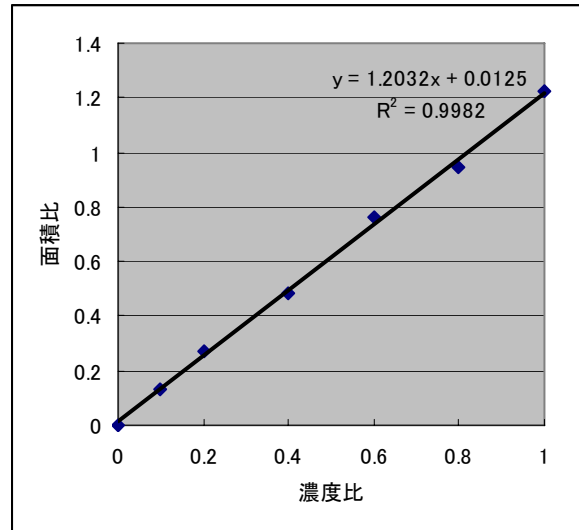


図 4 アクリロニトリルの検量線

3.2 アクリロニトリルの調査結果

川崎市内の地下水、河川及び海域における水質の調査結果を表 3 に、海域における底質の調査結果を表 4 に示す。

地下水及び河川の水質については、アクリロニトリルの濃度は、全調査地点において定量下限値(0.00015mg/L)以下であり、現時点でアクリロニトリルによる汚染は無いものと考えられた。

一方、海域の水質については、9月の調査では定量下限値以下の濃度であったが、12月の調査では約60%の地点で定量下限値以上の濃度で検出され、その検出濃度範囲は0.00016～0.0013mg/Lであった。しかし、検出された濃度は、初期リスク評価書中の環境中の水生生物に対する無影響濃度(0.34mg/L)³⁾と比較すると、非常に低い濃度であった。

アクリロニトリルが定量下限値以上の濃度で検出された12月の海域の水質調査結果を、地図に落としたものを図 5 に示す。図中で最も濃度が高くなっているのは夜光運河先(地点③)であり、この地点から離れるにつれて濃度が低くなっていた。このことから、PRTR届出データからも、夜光運河周辺にアクリロニトリルの発生源があることが推察され、さらに、水環境に排出されたアクリロニトリルは、主に生分解及び水環境から大気への揮散による除去³⁾が考えられた。また、9月の調査結果と12月の調査結果に差があるのは、潮の流れや、発生源からの排出量の多少によるものと考えられた。

海域の底質の調査では、すべての調査地点において定量下限値(3μg/kg・dry)以下の濃度であった。このことは、環境水中に排出されたアクリロニトリルは、土壌吸着係数Kocは8(推定値)³⁾という小さな値であることから、水中の懸濁物及び底質には吸着され難いと考えられ、本調査の底質の分析結果とも一致していた。

表 3 地下水、河川及び海域における水質の調査結果

水質	定量下限値 (mg/L)	濃度範囲 (mg/L)	検出頻度 検出地点/調査地点	検出率 (%)
地下水	0.00015	<0.00015	0/54	0
河川	0.00015	<0.00015	0/9	0
海域 (9月)	0.00015	<0.00015	0/10	0
海域 (12月)	0.00015	0.00016~0.0013	9/14	64

表 4 海域における底質の調査結果

底質	定量下限値 ($\mu\text{g/kg dry}$)	濃度範囲 ($\mu\text{g/kg dry}$)	検出頻度 検出地点/調査地点	検出率 (%)
海域 (9月)	3	<3	0/13	0

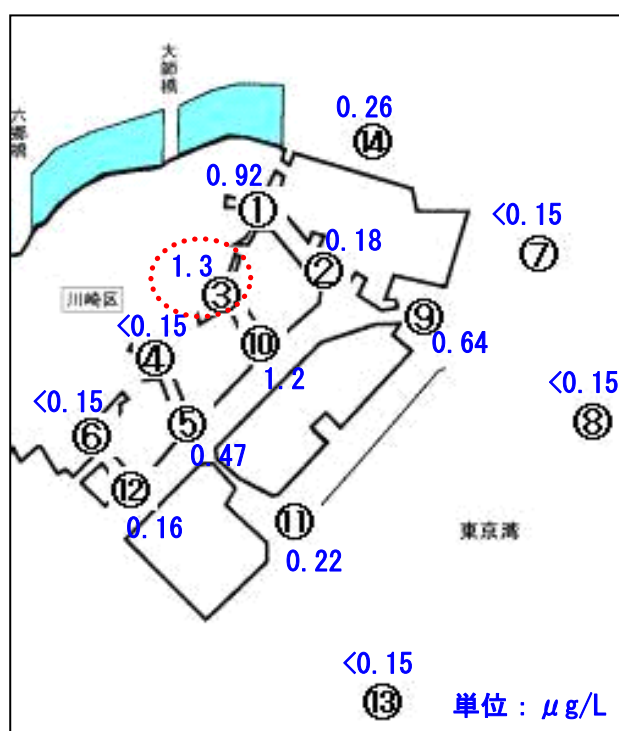


図 5 12月の海域の水質調査の結果

3.3 全国調査との比較

環境庁の「2000年度水環境中要調査項目存在状況調査の結果」³⁾によると、アクリロニトリルは、地下水については15地点中1地点で検出されその濃度は0.00027mg/L、河川については59地点中7地点で検出され検出範囲は0.00018~0.00024mg/L、海域については11地点中3地点で検出され検出範囲は0.00018~0.00039mg/Lであった。

本調査では、地下水及び河川において不検出であったが、海域の水質では0.00016~0.0013mg/Lで検出され全国調査と同様な傾向がみられた。海域については、今後も引き続き調査を継続していく必要があると思われる。

4 まとめ

化管法第一種指定化学物質であり、川崎市における届出データにより、水域への排出があったアクリロニトリルについて、地下水、河川及び海域における実態調査を行った。分析は固相マイクロ抽出(SPME)-GC/MS法で行った。

調査の結果、アクリロニトリルの濃度は地下水及び河川では全調査地点において定量下限値以下の濃度であった。一方、海域では夜光運河先を中心として検出されたが、初期リスク評価書中の環境中の水生生物に対する無影響濃度(0.34mg/L)と比較すると、非常に低い濃度であった。また、海域における底質の調査においても、全調査地点において定量下限値以下の濃度であった。

海域で検出されたアクリロニトリルは、主に夜光運河付近の発生源に由来すると考えられた。さらに、水環境中に排出されたアクリロニトリルは、水中の懸濁物質及び底質には吸着することは少なく、生分解及び揮散により除去されると考えられた。

5 参考文献

- 1) 千田千代子、井上法和、千室麻由子、高橋篤：川崎市における地下水及び公共用水域中における塩化メチル及びアクリル酸メチルの実態調査、34、p31~34、(2007)
- 2) 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、p61~70 (1999)
- 3) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：アクリロニトリル、初期リスク評価書、64、p6、p53 (2005)