

# 平成19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 (2007)

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

### 要 旨

本調査は、環境省受託事業「平成19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。調査地点は多摩川河口及び川崎港京浜運河の2地点であり、水質及び底質試料を採取した。調査対象物質は、2,6-ジニトロトルエン、m-ジニトロベンゼン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、ジベンジルエーテル及びアクリル酸の6物質で、「平成18年度化学物質分析法開発調査報告書」の分析法に準拠して行った。調査媒体は水質試料で、ジベンジルエーテルについては底質試料も調査対象とした。その結果、2,6-ジニトロトルエン、m-ジニトロベンゼン、o-ニトロアニリン及びm-ニトロアニリンの4物質はすべての水質試料において不検出であった。また、ジベンジルエーテルは水質試料において不検出であったが、底質試料では0.15~4.3ng/g-dryの範囲で検出された。さらに、アクリル酸は水質試料において多摩川河口で120~150ng/Lの範囲で検出された。

キーワード：化学物質と環境、2,6-ジニトロトルエン、m-ジニトロベンゼン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、ジベンジルエーテル、アクリル酸

Key words : chemicals in the environment, 2,6-dinitrotoluene, m-dinitrobenzene, o-nitroaniline, m-nitroaniline, dibenzyl ether, acrylic acid

### 1 はじめに

本調査は、環境中における化学物質の残留状況を把握し、化学物質による環境汚染を未然に防止することを目的に実施している環境省からの受託事業「平成19年度化学物質環境実態調査」<sup>1)</sup>である。この調査のうち、初期調査は、環境中における化学物質の残留実態を把握し、「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律」(以下、「化管法」という。)における届出対象物質の選定等に資するために、また、詳細環境調査は、環境中における化学物質の残留実態を把握し、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(以下、「化審法」という。)における第2種特定化学物質の選定に資するために実施した。

平成19年度は、これらの調査において採取から分析まで行う対象物質は2,6-ジニトロトルエン、m-ジニトロベンゼン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、ジベンジルエーテル及びアクリル酸の6物質で、川崎港湾域

2地点で、水質及び底質試料を対象として実態調査を実施したので報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査対象物質

調査対象物質と調査対象媒体を表1に示す。

これらの物質の物理化学的性状等及び用途<sup>2)~6)</sup>を表2に示す。

表1 調査対象物質及び媒体

調査名	物質名	調査媒体	
		水質試料	底質試料
初期調査	2,6-ジニトロトルエン	○	
	m-ジニトロベンゼン	○	
	o-ニトロアニリン	○	
	m-ニトロアニリン	○	
	ジベンジルエーテル	○	○
詳細調査	アクリル酸	○	

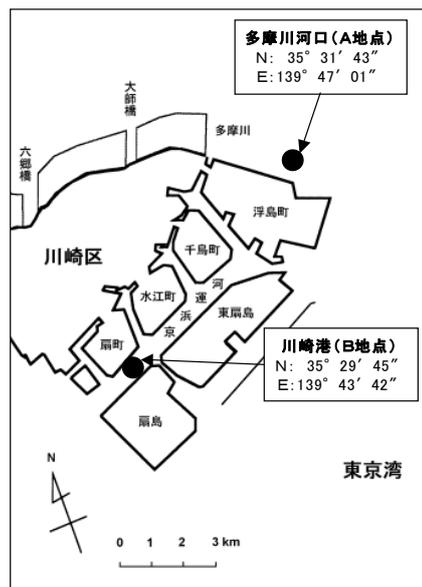


図1 調査地点図

表2 調査対象物質の物理化学的性状及び用途

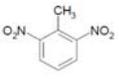
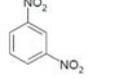
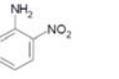
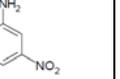
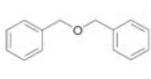
物質名	2,6-ジニトロトルエン	m-ジニトロベンゼン	o-ニトロアニリン	m-ニトロアニリン	ジベンジルエーテル	アクリル酸	
CAS番号	606-20-2	99-65-0	88-74-4	99-09-2	103-50-4	79-10-7	
化管法	1-200 (ジニトロトルエンとして)	2-43	1-312	2-69	2-49	1-4	
化審法	3-446 (ジニトロトルエンとして)	3-445	3-392, 5-2301	3-392, 5-4676	3-1082	2-984	
分子式 (構造式)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> 	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O 	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	
分子量	182.14	168.11	138.13	138.13	198.25	72.06	
物理化学的性状	性状	針状結晶	淡黄色～淡橙色の結晶、特異臭	黄橙色の結晶	暗黄色の結晶性粉末 粉末特異臭	無色-淡黄色の液体 エーテル臭	無色透明の液体 特有の刺激臭
	融点	66°C	90°C	69～71°C	114°C	3.6°C	12.3°C、14°C
	沸点	285°C、300°C	300-303°C	284°C	306°C	298°C	141°C
	蒸気圧	5.67 × 10 <sup>-4</sup> mmHg (25°C)	<0.1kPa (20°C)	<0.1mmHg(30°C)	9.56 × 10 <sup>-5</sup> mmHg (25°C)	1.03 × 10 <sup>-3</sup> mmHg (25°C)	4.00mmHg(25°C)
	分配係数(1-オクタ ール/水) (logPow)	2.10	1.49	1.85	1.37	3.31	0.35
水溶性(水溶解度)	208mg/L(25°C)	533mg/L(25°C)	1260mg/L(25°C)	1200mg/L(24°C)	40mg/L(35°C)	任意の割合で混和	
用途	ウレタン(TDI)、火薬原料、トルイジン等有機合成原料	染料合成原料	染料中間体、医薬原料	染料の原料	染料・塗料・インキその他、香料、溶剤、洗剤、可塑性	共重合モノマー、ポリアクリル酸塩類、各種エステル類の原料	

表3 水質及び底質試料の概要

調査地点名	水質試料概要									底質試料概要						
	水温(°C)	透明度(m)	色相	濁度(mg/L)	pH	COD(mg/L)	SS(mg/L)	DO(mg/L)	採泥水深(m)	外観	色相	臭気	夾雑物	水分含有量(%)	強熱減量(%)	
(多摩川河口)	A-1	16.5	1.5	灰青緑色	12.5	7.8	2.7	8	6.9	1.9	砂・粘土	灰褐色	弱磯臭	植物片、ゴカイ、貝殻	32	7
	A-2	16.5	1.5	灰青緑色	13.1	7.8	2.6	8	6.7	1.7	砂・粘土	灰褐色	弱磯臭	植物片、ゴカイ、貝殻	29	6
	A-3	16.6	1.5	灰青緑色	13.2	7.6	3.1	7	7.0	2.0	砂・粘土	灰褐色	弱磯臭	植物片、ゴカイ、貝殻	29	7
京浜運河	B-1	17.0	6.0	緑青色	5.5	8.0	1.7	5	7.8	4.8	泥	灰黒色	弱油臭	貝殻、ゴカイ、小石、木片	55	8
	B-2	17.1	5.5	緑青色	6.9	8.0	2.1	5	7.8	5.3	泥	黒色	強硫化水素臭	貝殻、植物片	63	13
	B-3	17.0	5.3	緑青色	6.9	8.0	2.6	4	7.5	5.2	泥	灰黒褐色	弱磯臭	貝殻、植物片、ゴカイ、小石	54	10

2.2 調査地点及び試料採取

調査地点を図1に、水質及び底質試料の概要を表3に示す。調査地点は、多摩川河口(A地区)及び川崎港京浜運河(B地区)の2地点で、水質及び底質試料を採取した。両地点は、臨海工業地帯周辺に位置し、周囲には石油精製、石油化学等の工場が多く存在している。各調査地点は約500m四方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、表層水及び底質を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冷蔵所で保存した。

2.3 分析方法

2,6-ジニトロトルエン、m-ジニトロベンゼン、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリンの4物質、ジベンジルエーテル及びアクリル酸の3系統に分けて分析を行った。

2.3.1 2,6-ジニトロトルエン等4物質の分析

2,6-ジニトロトルエン等4物質の分析は、水質試料を対象に環境省環境保健部環境安全課編「化学物質と環境 平成18年度化学物質分析法開発調査報告書」<sup>7)</sup>(以下、分析法報告書という)の分析法に準拠して行

った。水質試料の分析フローチャートを図2に、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC/MSという)による分析条件を表4に示す。なお、カラムクリーンアップを省略しても、ほとんどの測定イオンのクロマトグラムで妨害ピークはみられなかったため、カラムクリーンアップ操作は省略して分析を行った。

図2に従って分析を行ったところ、2,6-ジニトロトルエン等4物質の装置検出限界値(IDL)が分析法報告書の値を下回っていたことから、水質試料の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)は、分析法報告書の値を用いた。また、海水における添加回収試験では、2,6-ジニトロトルエンの回収率が106%、m-ジニトロトルエンの回収率が103%、o-ニトロアニリンの回収率が102%、m-ニトロアニリンの回収率が103%となり、良好な結果であった。

2.3.2 ジベンジルエーテルの分析

ジベンジルエーテルの分析は、水質及び底質試料を対象に「分析法報告書」の分析法に準拠して行った。水質試料の分析フローチャートを図3に、底質試料の分析フローチャートを図4に、GC/MSによる分析条件

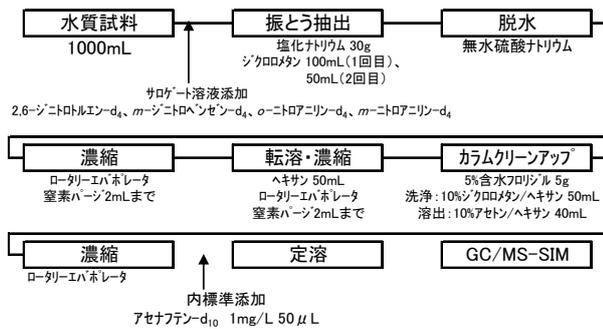


図2 2,6-ジニトロトルエン等4物質の分析フローチャート

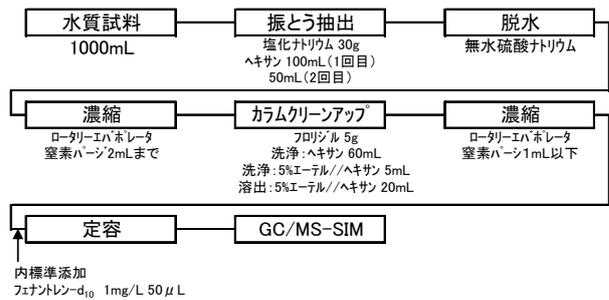


図3 ジベンジルエーテルの水質分析フローチャート

表4 2,6-ジニトロトルエン等4物質のGC/MS分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計: HP 6890series Plus /JEOL JMS-AMSUN 200	
使用カラム	SGE BPX-35 (30m × 0.25mmI.D. × 0.25 μm)
カラム温度	50°C(2min)→8°C/min→200°C→30°C/min →280°C(5min)
キャリアーガス	He 1ml/min(定流量)
注入方法	スプリットレス(purge on 1.5min)
注入量	1.5 μL
注入口温度	250°C
インターフェイス温度	270°C
イオン源温度	250°C
イオン化電圧	70(eV)
イオン電流	300 μA
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	
2,6-ジニトロトルエン : 165m/z(定量イオン)、148m/z(確認イオン)	
2,6-ジニトロトルエン-d <sub>3</sub> : 167m/z	
m-ジニトロベンゼン : 122m/z(定量イオン)、92m/z(確認イオン)	
m-ジニトロベンゼン-d <sub>4</sub> : 172m/z	
2-ニトロアニリン : 138m/z(定量イオン)、92m/z(確認イオン)	
2-ニトロアニリン-d <sub>4</sub> : 142m/z	
m-ニトロアニリン : 138m/z(定量イオン)、92m/z(確認イオン)	
m-ニトロアニリン-d <sub>4</sub> : 142m/z、	
アセナフテン-d <sub>10</sub> (内標準物質) : 164m/z	

を表5に示す。なお、水質試料については、カラムクリーンアップ操作を行わなくても良好なクロマトグラムが得られたので省略した。

図3に従って分析を行ったところ、IDLが分析法報告書の値を下回っていたことから、水質試料のMDL及びMQLは分析法報告書の値を用いた。海水における添加回収試験では、回収率が101%となり良好な結果であった。また、底質試料については、検体によってカラムクリーンアップ効果に差が見られた。川崎港京浜運河(B地区)の検体B-1については、本法によるカラムクリーンアップを行っても効果がなく、ジベンジルエーテルのクロマトグラムのベースラインが上昇し、内標準物質のクロマトグラムにも妨害がみられた。底質試料のMDL及びMQLは、最大水分含有量(A地区32%、B地区63%)を用いて算出したところ、多摩川河口におけるMDL0.059ng/g-dry、MQL0.15ng/g-dry、川崎港京浜運河におけるMDLは0.108ng/g-dry、MQL0.28ng/g-dryであった。また、底質における添加回収試験では回収率が71%と81%であった。

表5 ジベンジルエーテルのGC/MS分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計: HP 6890series Plus /JEOL JMS-AMSUN 200	
使用カラム	SGE BPX-35 (30m × 0.25mmI.D. × 0.25 μm)
カラム温度	50°C(1min)→20°C/min→190°C→5°C/min →240°C→20°C/min→280°C(5min)
キャリアーガス	He 1ml/min(定流量)
注入方法	スプリットレス(purge on 1.0min)
注入量	1 μL
注入口温度	260°C
インターフェイス温度	280°C
イオン源温度	250°C
イオン化電圧	70(eV)
イオン電流	300 μA
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	
ジベンジルエーテル : 92m/z(定量イオン) 91m/z&107m/z(確認イオン)	
フェナンスレン-d <sub>10</sub> (内標準物質) : 188m/z	

図4 ジベンジルエーテルの底質分析フローチャート

ガスクロマトグラフ質量分析計: HP 6890series Plus /JEOL JMS-AMSUN 200	
使用カラム	SGE BPX-35 (30m × 0.25mmI.D. × 0.25 μm)
カラム温度	50°C(1min)→20°C/min→190°C→5°C/min →240°C→20°C/min→280°C(5min)
キャリアーガス	He 1ml/min(定流量)
注入方法	スプリットレス(purge on 1.0min)
注入量	1 μL
注入口温度	260°C
インターフェイス温度	280°C
イオン源温度	250°C
イオン化電圧	70(eV)
イオン電流	300 μA
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	
ジベンジルエーテル : 92m/z(定量イオン) 91m/z&107m/z(確認イオン)	
フェナンスレン-d <sub>10</sub> (内標準物質) : 188m/z	

### 2.3.3 アクリル酸の分析

アクリル酸の分析は「分析法報告書」の分析法に準拠して行ったが、若干の変更を加えた。大きく変更したところは、固相抽出カラムはCarboxen1000リバーシブル型(0.5mL 220mg)とし、Sep-Pakコンセンレーターを用いて、10mL/minの流速で通水した点である。水質試料の分析フローチャートを図5に、GC/MSによる分析条件を表6に示す。

アクリル酸のIDLが分析法報告書の値を下回っていたことから、水質試料のMDL及びMQLは分析法報告書の

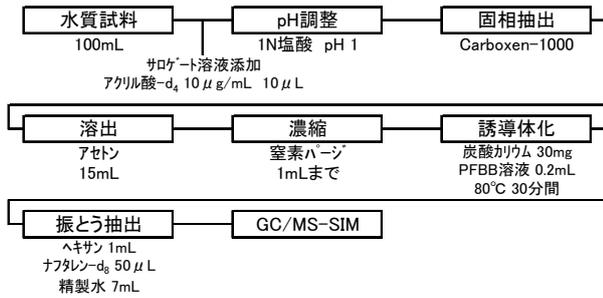


図5 アクリル酸の分析フローチャート

表6 アクリル酸のGC/MS分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計: HP 6890 Series / HP 5973	
使用カラム	J&W DB-5MS (30m × 0.25mm I.D. × 0.25 μm)
カラム温度	60°C(1min)→5°C/min→130°C→ 25°C/min→290°C
キャリアーガス	He 1mL/min(定流量)
注入方法	スプリットレス(purge on 1.0min)
注入量	2 μl
注入口温度	280°C
インターフェイス温度	250°C
イオン源温度	230°C
イオン化電圧	70(eV)
イオン電流	300 μA
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	
アクリル酸-PFBB誘導体化	: 252m/z(定量イオン) 253m/z(確認イオン)
アクリル酸-d <sub>4</sub> -PFBB誘導体化	: 255m/z
ナフタレン-d <sub>8</sub> (内標準物質)	: 136m/z

値を用いた。また、海水における添加回収試験では回収率が102%となり良好な結果であった。

### 3 結果

調査結果を表7に示す。

水質試料において2,6-ジニトロトルエン4物質及びジベンジルエーテルは全ての地点で検出下限値を下回り不検出であった。川崎港において、これらの物質が残留していないことを確認できた。また、アクリル酸は、川崎港京浜運河では検出下限値を下回り不検出であったが、多摩川河口では検出され、その濃度範囲は120~150ng/Lであった。

ジベンジルエーテルの底質試料において6検体中5検体で検出され、その濃度範囲は0.15~4.3ng/g-dryであった。また、川崎港京浜運河の検体B-1については、開発された分析法に基づいてカラムクリーンアップを行ったが、クロマトグラムのベースラインが上昇し、内標準物質のクロマトグラムに妨害がみられ、データの精査結果欠測とした。

### 4 まとめ

本調査の結果、多摩川河口及び川崎港京浜運河の水質試料において2,6-ジニトロトルエン等4物質及びジベンジルエーテルは不検出であったことから、海水においてこれらの物質が残留していないことを確認した。また、アクリル酸は多摩川河口で120~150ng/Lの範囲で検出され、水域において残留が確認された。また、底質試料においてジベンジルエーテルが0.15~4.3ng/g-dryの範囲で検出され、残留していることが確認された。

これらの結果は、「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。

表7 水質及び底質試料の調査結果

試料名	調査媒体	2,6-ジニトロトルエン	m-ジニトロベンゼン	o-ニトロアニリン	m-ニトロアニリン	ジベンジルエーテル		アクリル酸
		水質試料 (ng/L)	水質試料 (ng/L)	水質試料 (ng/L)	水質試料 (ng/L)	水質試料 (ng/L)	底質試料 (ng/g-dry)	水質試料 (ng/L)
(多摩川市河口)	A-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.18	120
	A-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.15	140
	A-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.17	150
京浜運河	B-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	—(欠測)	N.D.
	B-2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.3	N.D.
	B-3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.9	N.D.
装置検出限界(IDL)		0.57	0.24	0.31	1.0	0.090	0.090	4.7
検出下限値(MDL)		1.4	1.9	1.1	2.2	1.9	0.059(A) 0.108(B)	30
定量下限値(MQL)		3.6	4.8	2.8	5.5	4.7	0.15(A) 0.28(B)	60
検出数/検体数		0/6	0/6	0/6	0/6	0/6	5/6	3/6

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、化審法の特定化学物質及び監視化学物質、化管法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、本市の化学物質対策の一環として位置付け、調査範囲を市内全域の河川及び海域に広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。

## 文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：平成 19 年度化学物質環境汚染実態調査委託業務実施要領(2007)
- 2) 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 3 巻、448-454、548-554(2004)
- 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 5 巻 (2006)
- 4) 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 7 巻 828-829(2009)
- 5) 財団法人化学物質評価研究機構：化学物質安全性(ハザード)評価シート
- 6) 化学工業日報社：15308 の化学商品
- 7) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境平成 18 年度化学物質分析法開発調査報告書、48～75、76～99、201～218(2007)