

川崎市内の水環境における 1,3-ブタジエンの環境実態調査 (第 2 報)

— 海域の表層及び中層における追加調査結果 —

Investigation of 1,3-butadiene in Environmental Water in Kawasaki City(2)
-Additional Investigation Result about Seawater Surface and Mid-depth Layer-

山本 美穂	Miho YAMAMOTO
松山 明	Akira MATSUYAMA
千田 千代子	Chiyoko CHIDA

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」の特定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。2007 年度には市内の河川（水質）及び海域（水質及び底質）を対象として実態調査を行い、海域の水質試料において 1,3-ブタジエンが $<0.01 \sim 0.64 \mu\text{g/L}$ 検出されたが、底質試料からは検出されなかった。2008 年度は海域における鉛直下方の挙動を把握するために、海域 14 地点の表層及び中層を調査対象として追加調査を行った。その結果、表層は $<0.01 \sim 0.21 \mu\text{g/L}$ 、中層は $<0.01 \sim 0.10 \mu\text{g/L}$ の範囲で検出され、全地点において中層は表層よりも低濃度で、かつ、その分布域は排出地域周辺に局在しているようであった。2 か年にわたる調査結果と、1,3-ブタジエンの高い揮発性を考慮すると、水域に排出された 1,3-ブタジエンは、高濃度のまま水底に到達して蓄積する可能性は低いと考えられ、今後の調査は、水質媒体を中心に実施することで、その実態を把握できることがわかった。

キーワード: 1,3-ブタジエン、P・T-GC/MS 分析、環境水

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」の特定第一種指定化学物質に指定され、また、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 130 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、また、その物理化学的性状から主に大気中へ揮発することによって失われると考えられ¹⁾、水環境における調査報告は少ない。

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おり、2007 年度には市内水環境中の 1,3-ブタジエンによる汚染状況把握の目的で河川（水質）及び海域（水質及び底質）を対象として実態調査を行った。調査の結果、河川の水質試料及び海域の底質試料については全調査地点で不検出となり、海域の水質試料においては $<0.01 \sim 0.64 \mu\text{g/L}$ の範囲で検出された。2008 年度は経年的な濃度のモニタリングに加えて、鉛直下方の汚

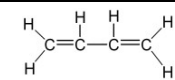
染の広がりを確認するために、海域 14 地点の表層及び中層を対象として追加調査を行ったので報告する。

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)~4)} について表 1 に示す。

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		特定第一種指定化学物質 1-351
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	1,300,000 t (2006年)	

2.2 調査地点及び採取年月日

調査地点は、図1に示す海域14地点とし、試料の採取は2008年12月8日に行った。

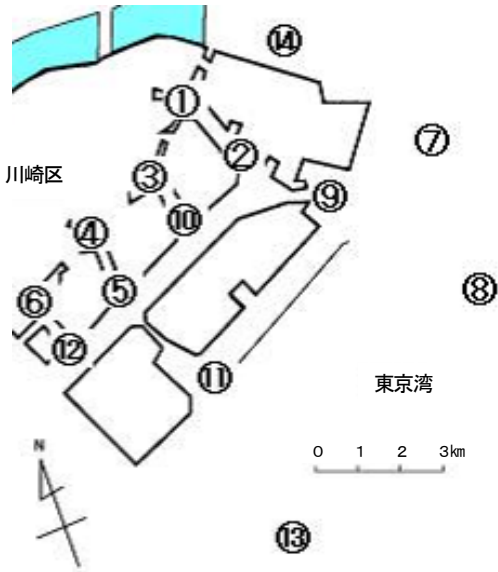


図1 調査地点

2.3 試料採取及び保存方法

水質試料の採取は、表層水はステンレス製バケツ、中層（水深の約半分にあたる深度）水は北原式採水器をそれぞれ用いて行った。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り、実験室にてサロゲート物質を添加して分析を行った。

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⁵⁾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はスペルコ製、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）は林純薬工業製、フルオロベンゼン（内標準液）はスペルコ製を用いた。これらの標準原液は、揮発しないようにドライアイスマ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）で適宜希釈し調製した。希釈水は、超純水（Milli-Q）を用いた。

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d₆ 5mg/Lを4.4μL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、内標準としてフルオロベンゼンを試料濃度換算値1μg/Lとなるように5ng添加し、パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計（以下、P・T-GC/MSという。）で分析した。

分析フローチャートを図2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。

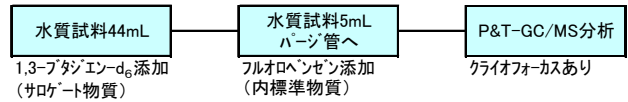


図2 分析フローチャート

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): 240	ベイク時間(min): 25
GC-MS装置	GC: Agilent 6890 MS: JEOL JMS-Q 1000GC K9
使用カラム:	Aquatic-2 (25%Diphenyl75%Dimethylpolysiloxane 60m × 0.25mm φ × 1.4 μ m)
カラム温度(°C):	35°C (10min) → 10°C/min → 240°C (2min)
インターフェイス温度(°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

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0.01~0.5μg/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3に示す。また、標準試料0.5μg/Lのクロマトグラムを図4に示す。内標準でサロゲート物質の回収を確認すると90~109%であった。

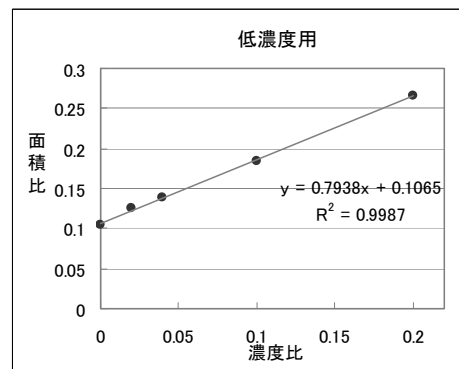
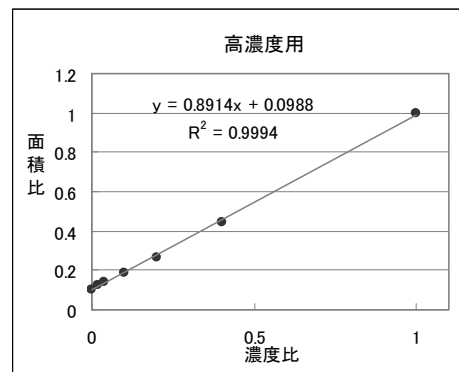


図3 1,3-ブタジエンの検量線

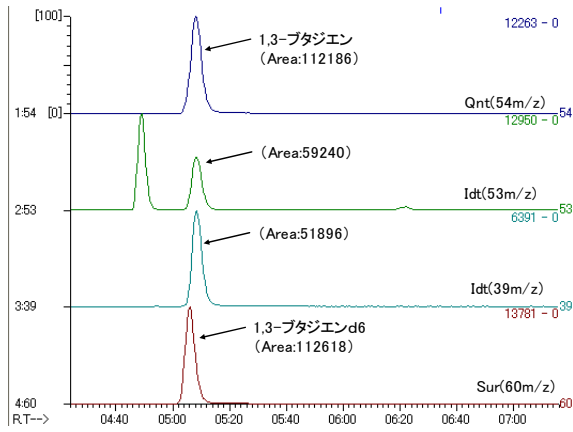


図4 1,3-ブタジエンのクロマトグラム

3.2 海域における表層及び中層の水質調査結果

川崎市内の海域における水質の調査結果を表3に示す。また、調査地点の濃度分布を図5に示す。調査対象は、No. 1から6、及び10と12からなる運河の内側に位置する8地点と、防波堤の両端付近及びその外側の東京湾に位置する6地点である。PRTR届出データによると、千鳥町付近には海域や大気への排出が届出されている事業場や石油系大規模事業場などがある。

2007年度に実施した川崎市内の海域における水質試料の調査結果を表4に示す⁶⁾。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5に示す⁷⁾。

表3 海域における水質調査結果

調査地点	検出濃度(μg/L)		調査地点	検出濃度(μg/L)	
	表層	中層		表層	中層
No.1 末広運河先	0.21	0.10	No.8 東扇島沖	<0.01	<0.01
No.2 大師運河先	0.07	0.02	No.9 川崎航路	0.19	0.08
No.3 夜光運河先	0.19	0.06	No.10 京浜運河千鳥町	0.07	<0.01
No.4 桜堀運河先	<0.01	<0.01	No.11 東扇島防波堤西	<0.01	<0.01
No.5 池上運河先	<0.01	<0.01	No.12 京浜運河扇町	<0.01	<0.01
No.6 南渡田運河先	<0.01	<0.01	No.13 扇島沖	<0.01	<0.01
No.7 浮島沖	<0.01	<0.01	No.14 多摩川河口先	0.02	<0.01

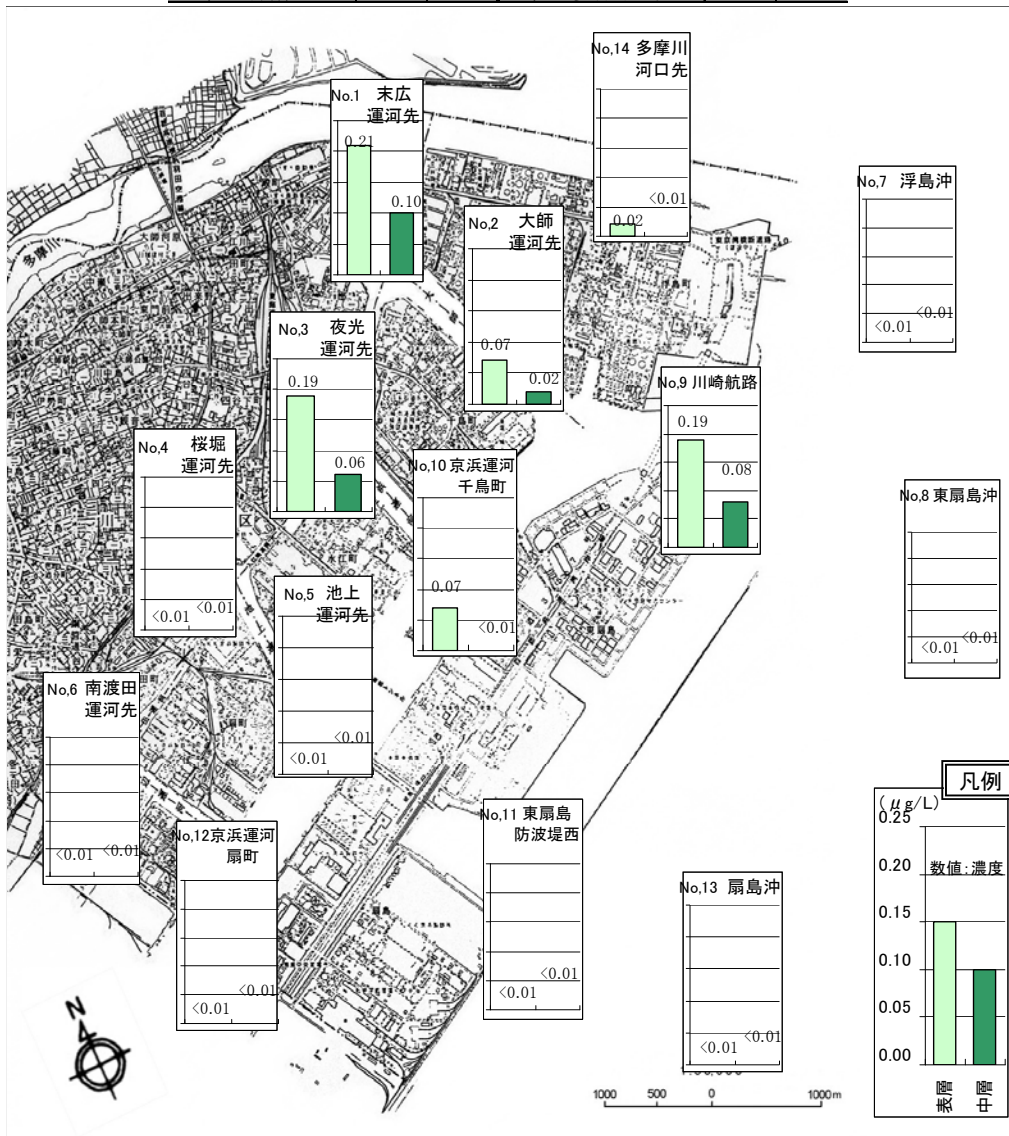


図5 海域における表層及び中層水質中の1,3-ブタジエン濃度分布

今回の調査では、14 地点中 6 地点の表層の水質試料から 1,3-ブタジエンが検出され、その濃度範囲は $<0.01 \sim 0.21 \mu\text{g/L}$ であった。検出のあった地点は、PRTR 届出データによれば 1,3-ブタジエンの排出実態がある事業場周辺であり、検出地点は 2007 年度調査と概ね一致した。

本調査の検出濃度範囲を 2007 年度調査と比較すると、全体として低濃度であったが、1999 年に環境省が行った要調査項目存在状況調査の結果 $<0.01 \sim 0.02 \mu\text{g/L}$ よりも高い濃度で検出された地点があった。なお、現在のところ水生生物に対する信頼できる PNEC (予測無影響濃度) は設定されていない⁴⁾。

中層の水質試料は 14 地点のうち、4 地点から $<0.01 \sim 0.10 \mu\text{g/L}$ の範囲で検出があり、全地点において中層は表層よりも低濃度 (表層の 50%以下) であった。この結果及び水溶性が低く、比重が小さいという物理化学的性状により、事業場の排水口から排出された 1,3-ブタジエンは、鉛直下方への拡散は少ないことが考えられた。また、主に排出源の周辺で検出されたことから、海水中での移流拡散も小さいものと考えられる。

4 まとめ

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、排出源付近の水域では、本調査及び 2007 年度調査において要調査項目存在状況調査の最大値を超える濃度で検出された。その一方で、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試料では不検出であったことから、1,3-ブタジエンは水中での残留時間が短いため移流拡散が生じにくく、発生源からの継続的な供給によって局所的に残留していると考えられる。

また、本調査において海域における表層は $<0.01 \sim 0.21 \mu\text{g/L}$ 、中層は $<0.01 \sim 0.10 \mu\text{g/L}$ の範囲で検出され、全地点において中層は表層よりも低濃度であった。1,3-ブタジエンは、表層付近の排水口から排出された後、大気への揮散等により水底に到達しにくいと考えられるが、本調査結果からも同様の傾向が見られた。また、土壌吸着係数が小さいため、底質へ蓄積する可能性は低いと考えられ、さらに 2007 年度調査において底質試料は不検出であったことから、今後の調査は、水質媒体を中心に実施することで、その実態を把握できることがわかった。

表 4 海域における調査結果 (2007 年度)

調査水域	調査日	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)	検体数	検出範囲 ($\mu\text{g/L}$)	検出数 / 検体数
	2007.9.4	0.01	3		
海域	2007.9.10	0.01	6	$<0.01 \sim 0.64$	6/14
	2007.9.18	0.01	5		
	2007.12.4	0.01	14	$<0.01 \sim 0.38$	7/14

表 5 要調査項目存在状況調査結果

調査水域	検出下限値 ($\mu\text{g/L}$)	検体数	検出範囲 ($\mu\text{g/L}$)	検出数 / 検体数
公共用水域	0.01	147	$<0.01 \sim 0.02$	4/147

1999 年度環境省データ

5 参考文献

- 1) (独) 製品評価技術基盤機構・(財) 化学物質評価研究機構: 化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0
- 2) 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)
- 3) 化学工業日報社: 15308 の化学商品 (2008)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質ファクトシート 2007 年版
- 5) 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)
- 6) 千田千代子、井上法和、千室麻由子: 川崎市内の水環境における 1,3-ブタジエンの実態調査、川崎市公害研究所年報、第 35 号、51~54 (2008)
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課: 要調査項目等調査結果 (1999)