

2008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 (2008)

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

要旨

本調査は、環境省受託事業「平成20年度化学物質環境実態調査」において、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地点である。調査対象物質は、2,4,5-トリクロロフェノール及び α -シアノ-3-フェノキシベンジル=2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート (別名：フェンバレレート、フェンバレラート、スミサイジン) で、「平成19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。調査媒体は前者が水質試料で、後者は底質試料を調査対象とした。調査の結果、2物質はすべての試料において不検出であった。

キーワード： 化学物質と環境、2,4,5-トリクロロフェノール、 α -シアノ-3-フェノキシベンジル=2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート (フェンバレレート、フェンバレラート、スミサイジン)

Key words： Chemicals in the environment, 2,4,5-trichlorophenol, α -cyano-3-phenoxybenzyl=2-(4-chlorophenyl)-3-methylbutyrate (Fenvalerate, Phenvalerate, Smicidin)

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20年度化学物質環境実態調査」¹⁾の一部である。この事業は、分析法開発調査、初期環境調査、詳細環境調査、モニタリング調査からなり、今回分析を行った詳細環境調査は、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(昭和48年法律第117号)(以下、化審法という。)における特定化学物質及び監視化学物質、環境リスク初期評価を実施すべき物質等の環境残留状況の把握を目的としている。

2008年度は、2,4,5-トリクロロフェノール及び α -シアノ-3-フェノキシベンジル=2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート (以下、フェンバレレートという。)について、川崎港湾域2地点の水質または底質を対象に実態調査を実施したので報告する。

2 調査方法

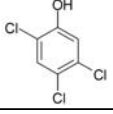
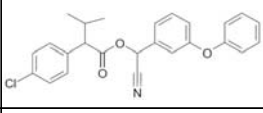
2.1 調査対象物質

調査対象物質及び媒体を表1に示す。また、これらの物質の物理化学的性状及び用途等^{2)~4)}を表2に示す。

表1 調査対象物質及び媒体

物質名	調査媒体	
	水質	底質
2,4,5-トリクロロフェノール	○	
フェンバレレート		○

表2 物理化学的性状等及び用途等

物質名	2,4,5-トリクロロフェノール	α -シアノ-3-フェノキシベンジル=2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチレート (別名：フェンバレレート、フェンバレラート、スミサイジン)
CAS番号	95-95-4	51630-58-1
化審法	第三種監視化学物質 3-931	-
分子式	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃
構造式		
外観	無色の針状結晶または灰色の薄片状結晶 水に不溶。	粘稠性黄褐色液体で、一部結晶化することがある。
その他外観的特徴	四塩化炭素、アルコール、ベンゼン、エーテルに溶ける。	腐食性あり。
分子量	197.44 ~ 197.46	419.9
比重	1.678 (25°C)	1.175 (25°C)
水溶性 (水溶解度)	1190mg/L	0.31mg/L
融点	61 ~ 67°C	37 ~ 54°C
沸点	252 ~ 253°C	300°C
蒸気圧	1.33 ~ 179hPa (20 ~ 72°C)	1.5e-09hPa (25 °C)
分配係数logPow (1-オクタノール/水)	3.72 ~ 4.1	6.2
土壌吸着定数 (Koc)	-	5270
用途	殺菌剤、防かび剤、防汚剤	殺虫剤、防虫剤
選定理由	第二種特定化学物質への指定を検討するため	ExTEND2005を実施する上で、ばく露情報等が不足しているため

2.2 調査地点及び試料採取

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地点であり、両地点で水質及び底質試料を採取した。調査地点を図1に示す。両地点は、臨海工業地帯に位置し、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。各調査地点では、約500m四方の範囲内でできるだけ分散して3検体ずつ表層水と底質を採取した。採取した水質及び底質試料の概要を表3に示す。分析に供するまでの間、試料は冷暗所で保存した。

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 (川崎市河川口)	A-1	18	4.1	青緑色	3.4	7.8	1.7	4	8.2	5.0	砂泥状	青緑色	弱硫化水素臭	木片、貝殻	44	10
	A-2	18	3.0	青緑色	4.3	7.9	1.7	6	7.9	3.3	砂泥状	青緑色	弱硫化水素臭	ゴカイ、木片、貝殻	31	6
	A-3	18	2.5	青緑色	3.6	7.9	1.6	3	8.6	3.0	砂泥状	青緑色	弱硫化水素臭	木片、貝殻	34	6
川崎港 (京浜運河)	B-1	19	5.2	青緑色	2.4	7.9	1.6	2	8.7	14	泥状	青緑色	硫化水素臭	木片、貝殻	59	11
	B-2	19	5.0	青緑色	3.3	8.0	1.6	2	8.8	15	泥状	青緑色	硫化水素臭	木片、貝殻	53	10
	B-3	19	4.9	青緑色	3.0	8.0	1.6	3	9.0	14	泥状	青緑色	微硫化水素臭	木片、貝殻	54	10

表4 2,4,5-トリクロロフェノールのGC/MS分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計 Agilent HP-5972/ JEOL Automass system II	
使用カラム	J&W Scientific DB-5MS (5%フェニル 95%ジメチルアリレンシリコキサン, 30m, 0.25mm.i.d, 0.25 μm)
昇温条件	40°C(2min)-20°C/min-160°C(0min)-5°C/min-190°C(0min)-10°C/min-300°C(2min)
キャリアーガス	He(ヘッド圧10psi定圧モード)
注入方法	スプリットレス(パージ開始時間2分)
注入量	1 μL
注入口温度	250°C
インターフェイス温度	280°C
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	300 μA
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン 測定イオン(確認イオン)	2,4,5-トリクロロフェノール-TMS 255(270) 2,4,5-トリクロロフェノール- ¹³ C ₆ -TMS 261(276) フェナントレン-d ₁₀ 188

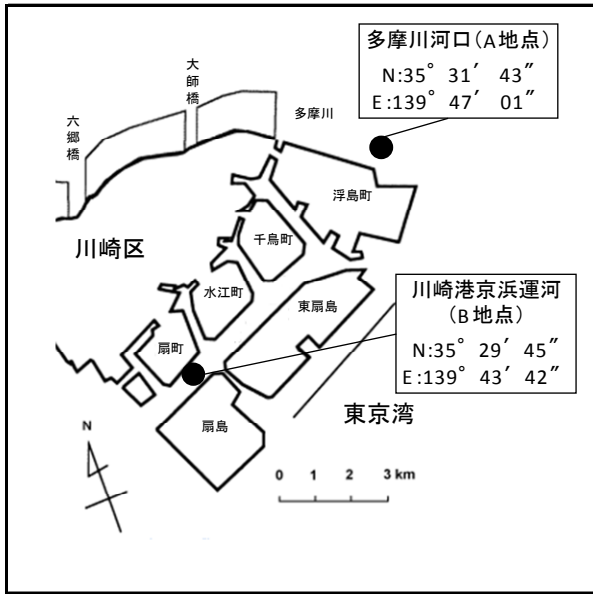


図1 調査地点図

2.3 分析方法

2.3.1 2,4,5-トリクロロフェノールの分析方法

分析は、環境省環境保健部環境安全課編「平成19年度化学物質分析法開発調査報告書³⁾(以下、分析法開発調査報告書という。)」の分析法に準拠した。2,4,5-トリクロロフェノールの分析フローチャートを図2に、GC/MSの分析条件を表4に示す。

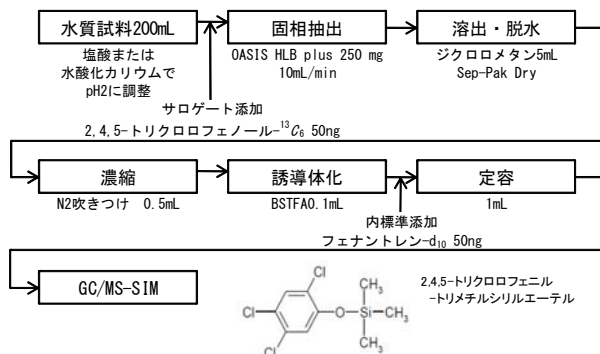


図2 2,4,5-トリクロロフェノールの分析フローチャート

ジビニルベンゼン系の固相カートリッジにより固相抽出を行った後、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)を加えて誘導体化(トリメチルシリル化)を行い、質量分析装置(以下、GC/MSという。)で分析を行った。

分析法開発調査報告書では、検量線用標準試料の溶媒はアセトンであるが、本分析では、実試料の最終検液と同じジクロロメタンに変更した。これは以下の理由による。

①溶媒によりサロゲート物質の応答が変化する

分析法開発調査報告書に従い、溶媒をアセトンとして検量線を作成し、実試料(ジクロロメタン溶媒)を測定したところ、サロゲート回収率が50%程度に留まった。原因を調査すると、検量線試料の溶媒がジクロロメタンの場合、アセトンを使用した場合と比べて、サロゲート物質(2,4,5-トリクロロフェノール-¹³C₆)のGC/MS応答が50%程度となることがわかった。応答が溶媒に依存することから、検量線、実試料ともに同一溶媒を使用する必要がある。

②ジクロロメタンの方が良好な回収率を示す

固相からの溶出溶媒にアセトンを使用すると、サロゲートの回収率は低下した。ジクロロメタンで溶出した場合には、サロゲート回収率、ターゲット回収率ともに良好であった。

①、②から、検量線試料の溶媒をジクロロメタンに変更することとした。

また、本装置におけるIDLを算出すると、分析法開発調査報告書のIDLを下回っていたことから、MDL及びMQLは分析法開発調査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92%となり良好な結果であった。

2.3.2 フェンバレレートの分析方法

分析は、分析法開発調査報告書の分析法に準拠して行った。今回採用したフェンバレレートの分析フローチャートを図3に、GC/MSの分析条件を表5に示す。

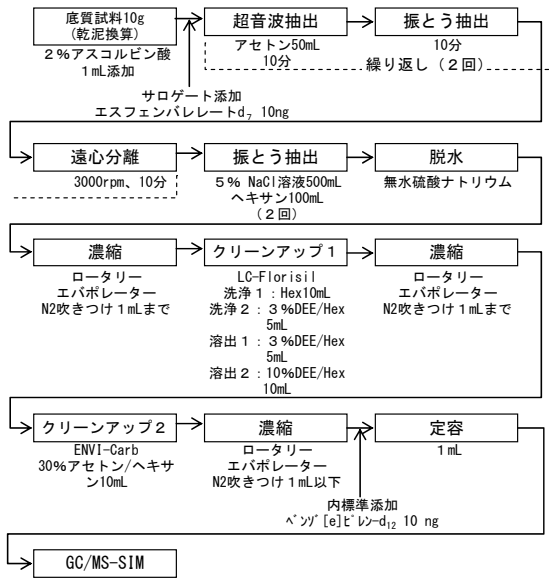


図3 フェンバレレートの分析フローチャート

表5 フェンバレレートのGC/MS分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計 Agilent HP-6890Series PLUS+/JEOL JMS-AMSUN200	
使用カラム	Supelco SLB-5MS (5%フェニルポリメチルシロキサン, 30m, 0.25mm, 0.25 μm)
昇温条件	40°C(1min)-10°C/min-140°C(0min)-7°C/min-300°C(5min)
キャリアーガス	He (流量1mL/min、定流量モード)
注入方法	スプリットレス (パージ開始時間1.5分)
注入量	2 μL
注入口温度	250°C
インターフェイス温度	250°C
イオン化電圧	70eV
イオン化電流	300 μA
イオン化法	EI
検出モード	SIM
モニターイオン	フェンバレレート 167(125)
測定イオン(確認イオン)	エスフェンバレレート-d ₇ 174 ベンゾ[e]ピレン-d ₁₂ 264

底質試料をアセトン溶媒抽出し、ヘキサン転溶後、フロリジルカートリッジでカラムクリーンアップし、GC/MS-SIM法で定量した。

フェンバレレートには、4つの光学異性体(S, R, R, S, S, S, R, R)が存在する。エスフェンバレレートはそのうちのひとつの光学異性体(S, S)であり、フェンバレレートの有効成分とされている。鏡像異性体同士は、沸点・融点などの物理的性質がほとんど同じであり、吉岡らによると、GCキャピラリーカラムではジアステレオ異性体同士は分離できるが、鏡像異性体同士は分離しないことが確認されている⁵⁾。従って、フェンバ

レートの4つの立体異性体は、2つのピークに分離される。保持時間の早いピークからフェンバレレート1、フェンバレレート2(以下、Fv-1、Fv-2という。)とし、各々について検量線を作成しIDL、MDL等を求めた。Fv-1及びFv-2の物質量は、ピーク面積比により按分し、Fv-1:Fv-2=1:1とした。

本装置のIDLを算出すると、分析法開発報告書のIDLを下回ったので、MDL及びMDLは開発者の報告値を用いて、本検体の試料濃度に換算した。なお、算出には、最大含水率(A地区44%、B地区59%)を用いた。

なお、本分析では、分析法開発調査報告書の分析法から以下の2点の変更を行った。

①クリーンアップ条件の変更

分析法開発調査報告書のクリーンアップ操作は、前処理液をフロリジルカートリッジ(LC Florisil SPEtube)に負荷し、ヘキサン(Hex)10mL及び3%ジエチルエーテル(DEE)/Hex 10mLで洗浄した後に、10%DEE/Hex 10mLで溶出、である。これに従い処理すると、Fv-1のピーク面積がFv-2に比べて低く、回収率も低かった。他の分画も測定したところ、3%DEE/Hex 5~10mL分画においてもFv-1のピークが確認されたため、Hex 10mL及び3%DEE/Hex 5mLで洗浄した後、3%DEE/Hex 5mL及び10%DEE/Hex 10mLで溶出させた。

②クリーンアップの追加

図4、図5のように精度管理用底質試料(標準底質)においては上記のクリーンアップ操作は、Fv-1ピークの妨害を効果的に除去できたが、本市の底質試料では、夾雑物やマトリクスの妨害が残りに、ベースラインの大幅な上昇、サロゲートや内標準のピーク面積の増大が見られた。これらの妨害を軽減するために、Envi-carb(スペルコ製)を用いたクリーンアップを併せて行った(図3)。しかし、本法によって前処理液の着色は除去できたものの、クロマトグラム上の妨害に大きな改善はみられなかった。なお、川崎港京浜運河(B地点)の底質を用いて行った添加回収試験では、Fv-1の回収率は92%、Fv-2は89%で、良好な結果が得られた。

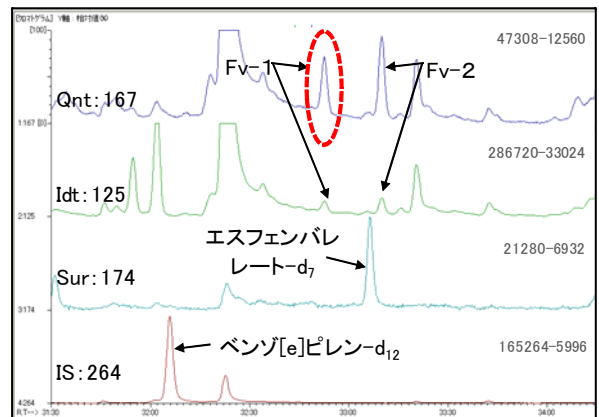


図4 クリーンアップ2未実施時のクロマトグラム

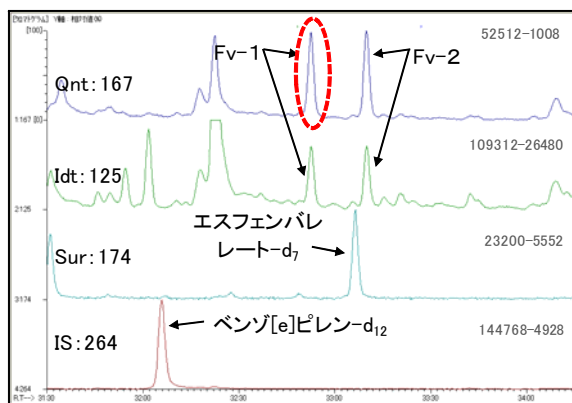


図5 クリーンアップ2実施後のクロマトグラム

3 結果

3.1 2,4,5-トリクロロフェノールの調査結果

調査結果を表6に示す。水質試料において2,4,5-トリクロロフェノールは、全地点で不検出であり、調査地点において、本物質による汚染がないことを確認できた。

また、全国における検出状況を表7⁴⁾に示す。過去には1978年度及び1996年度に調査を行い、検出下限値が改善された2008年度も含め、いずれの調査でも全地点で不検出であった。これら3回の調査において調査地点が同一であるのは3地点であり、その他の8地点は2008年度と1996年度のみ同一地点で調査している。

表6 調査結果

調査対象物質		2,4,5-トリクロロフェノール	フェンバレレート
調査媒体		水質試料 (ng/L)	底質試料 (ng/g-dry)
多摩川河口 (川崎市)	A-1	nd	nd
	A-2	nd	nd
	A-3	nd	nd
川崎港 京浜運河	B-1	nd	nd
	B-2	nd	nd
	B-3	nd	nd
装置検出限界 (IDL)		0.055	Fv-1:0.033 Fv-2:0.043
検出下限値 (MDL)		2.0	A Fv-1:0.27 Fv-2:0.23 B Fv-1:0.38 Fv-2:0.32
定量下限値 (MQL)		5.2	A Fv-1:0.71 Fv-2:0.59 B Fv-1:0.98 Fv-2:0.80
検出数/検体数		0/3	0/3

表7 全国における2,4,5-トリクロロフェノールの検出状況

媒体	実施年度	検出頻度		検出範囲	検出下限値
		検体	地点		
水質 (ng/L)	1978	0/21	0/7	nd	20~80
	1996	0/33	0/11	nd	200
	2008	0/108	0/36	nd	7

3.2 フェンバレレートの調査結果

フェンバレレートは、全地点の底質試料で不検出であった。底質のフェンバレレートについての全国調査は、2008年度に初めて実施された。その結果は、27地点全てで不検出であった（この他に2地点が欠測扱い）。ただし、分析機関によっては極めて低濃度での検出を示唆する報告もあった⁴⁾。

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2,4,5-トリクロロフェノールは不検出であったことから、調査地点において本物質による汚染がないことが確認された。

また、フェンバレレートは、両地点の底質試料において不検出の結果を得たが、分析法開発報告書に記載されているクリーンアップ法ではバックグラウンド及び妨害ピークを十分除去できなかった。今回はEnvi-carbによるクリーンアップを追加実施したが、まだ十分とは言えず、オープンクロマト管を用いたカラムクロマトクリーンアップ法の検討など、本市の底質試料の特性にあったクリーンアップ法の開発が今後の課題である。

本調査の結果は、全国調査結果とともに「平成21年度版 化学物質と環境」⁴⁾に掲載されている。

文献

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成20年度化学物質環境実態調査委託業務詳細要領、(2008)
- 2) 神奈川県環境科学センター環境情報部環境監視情報課：化学物質安全情報提供システム(kis-net)、<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/>
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成19年度 化学物質分析法開発調査報告書、300-311、354-369 (2008)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成21年度版 化学物質と環境、134-135、144-145 (2010)
- 5) 吉岡敏行、剣持堅志、藤原博一、中桐基晴、浦山豊弘：環境中超微量有害化学物質の分析、検索技術エンバレレートの水質分析法の検討一、岡山県環境保健センター年報、31、53-60 (2007)