

川崎市内の水環境中におけるヒドロキノンの環境実態調査

Research of Hydroquinone in Water Environment in Kawasaki City

千室 麻由子 Mayuko CHIMURO 松山 明 Akira MATSUYAMA
江原 均 Hitoshi EHARA 中村 弘造 Kozo NAKAMURA

要旨

本調査は「平成 25 年度川崎市化学物質環境実態調査」における一般環境調査として実施した調査であり、調査結果は本市ホームページに掲載されている。市内河川 4 地点及び海域 3 地点で水質試料を採取し、ヒドロキノンを対象に、「平成 20 年度化学物質分析法開発調査報告書」の分析方法に準拠して、誘導体化後、ガスクロマトグラフ質量分析装置により分析を行った。調査の結果、市内河川 4 地点全てで予測無影響濃度 15ng/L を超過してヒドロキノンを検出され、その濃度は 16~37ng/L であった。

キーワード：ヒドロキノン、誘導体化、ガスクロマトグラフ質量分析装置、予測無影響濃度

Key words : Hydroquinone , Derivatization , GC/MS , PNEC

1 はじめに

本調査は、「平成 25 年度川崎市化学物質環境実態調査」の一般環境調査として実施した調査である。化学物質による環境汚染の未然防止を図るため、公共用水域における化学物質の濃度等の実態を把握し、調査結果を本市の化学物質対策のための基礎資料とすることを目的としている。市内河川 4 地点及び海域 3 地点において、水質試料を対象にヒドロキノンの調査を行ったので結果を報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質であるヒドロキノンの物理化学的性状及び用途等を表 1 に示す。

ヒドロキノンは水に溶けやすい白色の固体で、工業的用途で用いられる他、たばこの煙からも検出される。一方で、バクテリアや水生生物の代謝副生成物であり、自

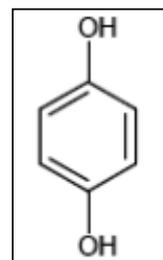
然由来で存在する物質でもある。環境中に排出されたヒドロキノンは主に水域に存在し、光分解や酸化、あるいは微生物による生分解を受ける。水生生物への濃縮性は低いと推測されている。^{1, 2)}

ヒドロキノンは、環境省の生態リスク初期評価³⁾において、公共用水域での予測環境中濃度（以下、PEC）が予測無影響濃度（以下、PNEC）を上回っていることから、「詳細な評価を行う候補と考えられる」と判定されている。また、本市の平成 23 年度 PRTR データ⁴⁾では、届出排出量は少ないが、本市内の届出外排出量の推計値は 951kg/年である。さらに、環境省の化学物質環境実態調査⁵⁾では、本市調査地点である多摩川河口先を含めて、全国的に PNEC を超える濃度で検出されている。

これらのことから、本市内の水環境中における濃度分布を把握するために、ヒドロキノンを調査対象物質として選定した。

表 1 物理化学的性状及び用途等

ヒドロキノン	
分子式	C ₆ H ₆ O ₂
分子量	110.11
CAS No.	123-31-9
化審法 化管法	- 第 1 種 (336)
性状	白色の固体
沸点	285°C (760 mmHg)
融点	172.4°C
密度	1.330 g/cm ³ (20°C)
分配係数 (log Kow)	0.59
水への溶解性	7.33 × 10 ⁴ mg/L (25°C)
土壌吸着定数 (Koc)	240
生物濃縮係数 (BCF)	40
安定性	良分解性
用途	写真の現像薬、染料や顔料の原料、モノマーの重合抑制剤、ゴムの酸化防止剤、シロアリ防除剤、医薬品や化粧品



構造式

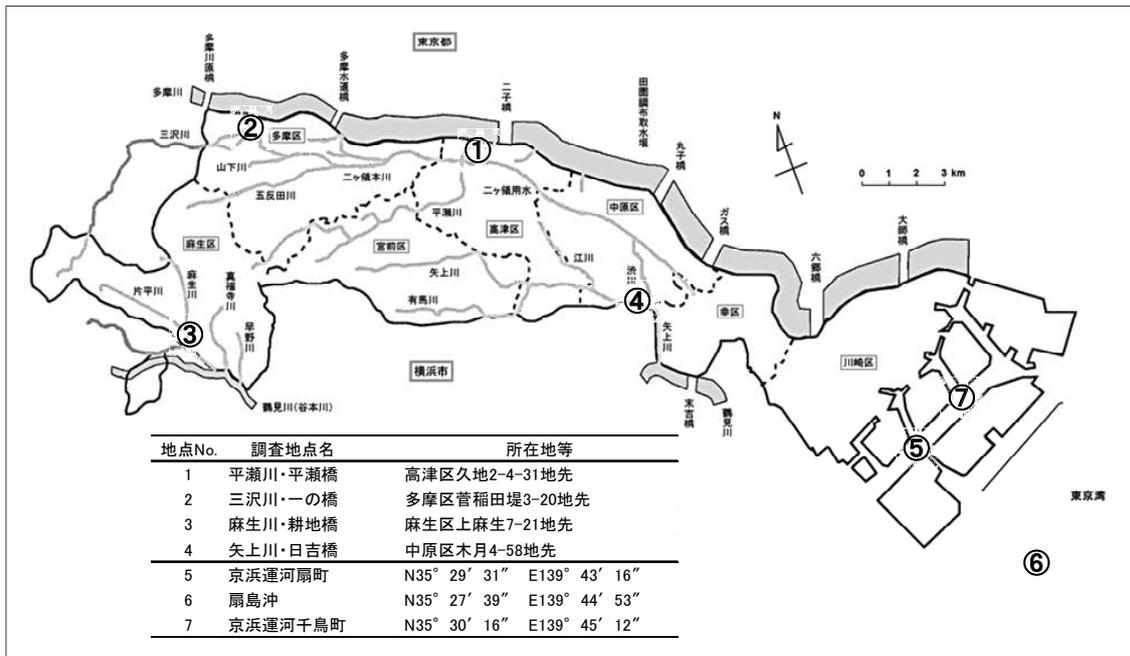


図1 調査地点

2.2 調査地点及び試料採取

調査地点を図1に示す。

調査地点は市内河川4地点及び海域3地点であり、市内河川は2013年9月12日に、海域は2013年9月10日に試料採取を行った。調査媒体は水質で、ステンレス製バケツを用いて表層水を採取した。採取した試料は冷蔵状態で持ち帰り、ヒドロキノンの分解を抑制するためにリン酸(1+100)を添加してpH5に調整し、4℃の冷蔵庫で保存した。

2.3 分析方法

ヒドロキノンの分析は、「化学物質と環境 平成20年度化学物質分析法開発調査報告書」⁶⁾の分析方法に準拠して行った。分析フローを図2に、ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)分析条件を表2に示す。

分析法開発者によるpH5での保存試験結果によると、冷蔵試料中のヒドロキノンの残存率は、1日後で93.0%、3日後で80.4%であったことから、当日中にペンタフルオロベンゾイルクロリド(以下、PFBC)による誘導体化処理を行うこととした。

試料500mLを分液ロートに分取し、サロゲート物質としてヒドロキノン-d₆を添加した。ヘキサン100mLで試料を洗浄した後、PFBC誘導体化を行い、ヘキサン抽出液を冷蔵保存した。翌日、ロータリーエバポレータ及び窒素ガス吹付装置で抽出液を濃縮した後、GC/MS測定を行った。

ヒドロキノンの検量線を図3に示す。

検量線試料は、pH5に調整した超純水にヒドロキノンを1~50ng添加後、ヘキサン洗浄は行わずに、以下水質試料と同様の操作でPFBC誘導体化、ヘキサン抽出及び濃縮を行い、GC/MS測定を行った。

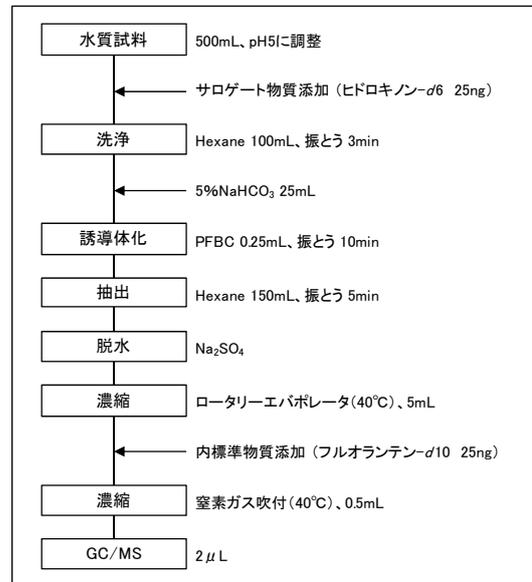


図2 分析フロー

表2 GC/MS分析条件

装置	GC: Agilent 7890A, MS: JEOL JMS-Q1050
(GC部)	
カラム	DB-5MS (30m×0.25mm×0.25µmφ)
カラム槽温度	60°C (1min) - 20°C/min - 320°C (10min)
注入口温度	250°C
注入法	スプリットレス
注入量	2µL
キャリアガス	ヘリウム (流量: 1.0mL/min)
インターフェイス温度	280°C
(MS部)	
イオン化法	EI
イオン化電圧	70eV
イオン源温度	230°C
検出モード	SIM
モニターイオン	対象物質: ヒドロキノン-PFBC (定量イオン: 498, 確認イオン: 499)
	サロゲート物質: ヒドロキノン-d ₆ -PFBC (定量イオン: 502, 確認イオン: 503)
	内標準物質: フルオランテン-d ₁₀ (定量イオン: 212)

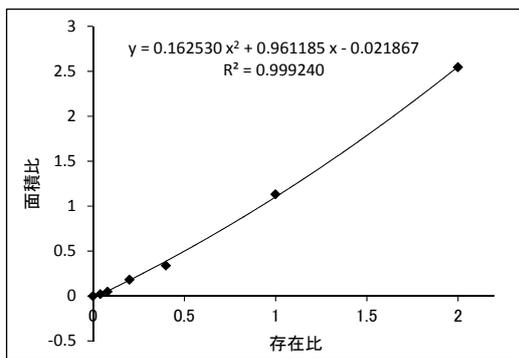


図3 ヒドロキノン検量線

装置検出下限値（以下、IDL）を測定したクロマトグラムを図4に示す。

S/N比が10程度であった1ng/mLの標準試料を繰り返し測定しIDLを算出したところ、0.034ng/mLで分析法開発者のIDL 0.97ng/mLを下回っていたため、検出下限値（以下、MDL）は分析法開発者のMDL 1.5ng/Lとした。

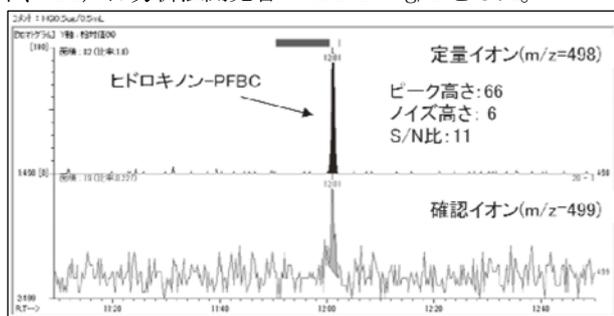


図4 IDLのクロマトグラム

試料のクロマトグラムを図5～7に示す。

ブランク（図5）は、pH5に調整した超純水 500mL を用いて水質試料と同様に分析を行った。分析法では、サロゲートの不純物由来と思われるヒドロキノン-PFBCのピークが見られたが、本調査では当該ピークは確認されなかった。

添加回収試験（図6）では、pH5に調整した超純水 500mL にヒドロキノン 2.5ng を添加して分析を行った。回収率は91%であり結果は良好であった。

河川水のクロマトグラム（図7）として、三沢川・一の橋を一例として掲載したが、全ての試料で、妨害なく高感度でヒドロキノン測定することができた。

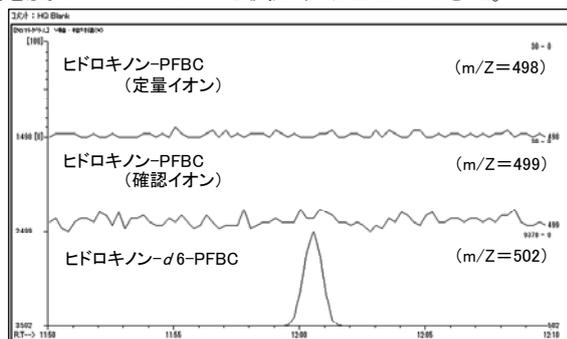


図5 ブランクのクロマトグラム

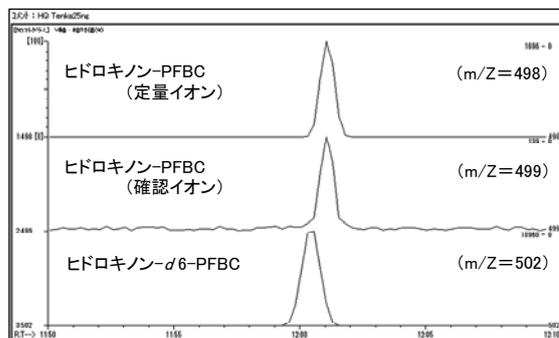


図6 添加回収のクロマトグラム

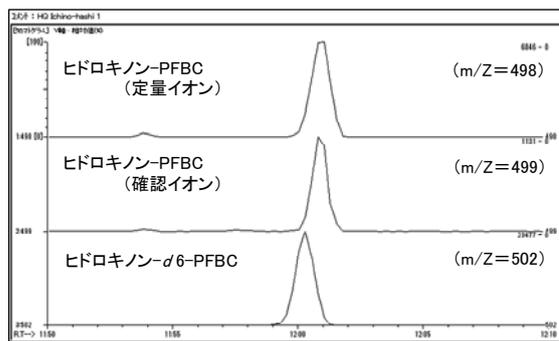


図7 河川水のクロマトグラム

3 結果

調査結果を表3に示す。

全ての地点でヒドロキノンが検出され、その濃度（以下、EC）は河川で16～37ng/L、海域で2.1～7.2ng/Lであった。環境省が2009年度に行った全国調査⁵⁾においても、調査した全ての地点で3.5～75ng/Lの濃度で検出されており、ヒドロキノンが環境中に広範囲に分布していることが確認された。

表3 調査結果

調査地点		濃度 (EC) (ng/L)	EC/PNEC
河川	1 平瀬川・平瀬橋	16	1
	2 三沢川・一の橋	16	1
	3 麻生川・耕地橋	37	2
	4 矢上川・日吉橋	22	1
海域	5 京浜運河扇町	7.2	0.5
	6 扇島沖	2.1	0.1
	7 京浜運河千鳥町	5.2	0.3
MDL		1.5	-
全国調査の濃度範囲		3.5～75 (23/23)	
PNEC		15	

MDL：検出下限値、PNEC：予測無影響濃度

4 考察

環境省の環境リスク初期評価¹⁾では、PECとPNECを比較することにより、

PEC/PNEC < 0.1 現時点では作業は必要ない
 0.1 ≤ PEC/PNEC < 1 情報収集に努める必要がある
 1 ≤ PEC/PNEC 詳細な評価を行う候補

と判定している。ヒドロキノンにはPEC/PNECの値が淡水域で4、海水域で3であることから「詳細な評価を行う候

補」と判定される。

表3において、PECの代わりに本調査で得られたECを使用してEC/PNECの値を求めたところ、河川で1～2、海域で0.1～0.5となり、河川では今回調査したすべての地点で $1 \leq EC/PNEC$ であった。ヒドロキノンは、市内河川において「詳細な評価を行う候補」と判定される濃度で存在することがわかった。

5 まとめ

本調査により、以下のことが確認された。

- (1) ヒドロキノンは市内水環境中に広範囲に分布している。
- (2) 市内河川におけるヒドロキノンの濃度は、調査したすべての地点でPNECを上回っており、環境省の環境リスク初期評価によると、「詳細な評価を行う候補」と判定される。

本調査結果をふまえて、2014年度は、市内河川の調査地点を4地点から9地点に増やし、調査回数を年1回から年4回として追加調査を行っている。より詳細な濃度分布及び季節変動等を確認するとともに、調査結果を用いた水生生物の生態リスク評価手法の検討や、生物応答を利用した化学物質の生態リスクの調査につなげていきたいと考えている。

文献

- 1) 環境省：化学物質ファクトシート 2012年度版 ヒドロキノ
ン
<http://www.env.go.jp/chemi/communication/factsheet.html>
- 2) 環境省総合政策局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10巻、250～278 (2012)
- 3) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質の初期リスク評価書 Ver. 1.0 No. 114 ヒドロキノ
ン (2008)
- 4) 川崎市：川崎市 PRTR 集計結果 平成 23 年度分集計結果
<http://www.city.kawasaki.jp/kurashi/category/29-1-3-1-4-3-11-0-0-0.html>
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成 22 年度版 化学物質と環境、(2011)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成 20 年度化学物質分析法開発調査報告書、167～188 (2009)
- 7) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成 7 年度化学物質分析法開発調査報告書、78～89 (1996)