

川崎港港湾域における化学物質環境実態調査結果（2016年度）

Measurement Results of Chemical Substances in Kawasaki Port Area (2016)

永山 恵 Megumi NAGAYAMA
財原 宏一 Koichi SAIHARA
井上 雄一 Takekazu INOUE

吉川 奈保子 Nahoko YOSHIKAWA
千室 麻由子 Mayuko CHIMURO

要旨

本調査は、環境省受託事業「平成28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であり、調査結果は「平成29年度版 化学物質と環境」に掲載されている。川崎港の水質及び生物を採取し、エチルベンゼン及びキシレン類を対象に、「平成27年度化学物質分析法開発調査報告書」の分析方法をもとにページ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析法により分析を行った。水質試料濃度はエチルベンゼンが3.7～7.7ng/L、 α -キシレンが7.4～20ng/L、 m -キシレンが6.4～11ng/L、 p -キシレンが6.7～8.2ng/Lで、近隣都市と比較して同程度以上であったが、いずれも生態リスク評価において「現時点での作業の必要がない」と判定される濃度であった。また、生物試料濃度はエチルベンゼンが3.2ng/g-wet未満～4.4ng/g-wet、 α -キシレンが3.2ng/g-wet未満～3.9ng/g-wet、 m -キシレンが3.4～7.6ng/g-wet、 p -キシレンが3.5ng/g-wet未満～5.2ng/g-wetで、過去の濃度と比較して増加傾向にあることが示唆された。

キーワード：化学物質と環境、エチルベンゼン、キシレン類、
ページ・トラップ - ガスクロマトグラフ質量分析法

Key words : Chemicals in the environment, Ethylbenzene, Xylenes, PT-GC/MS

1 はじめに

本調査は、環境省受託事業「平成28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である¹⁾。詳細環境調査の目的は、「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)の優先評価化学物質のリスク評価を行うため、一般環境中における全国的な暴露評価について検討するための資料とすることである。

2016年度の調査対象物質はエチルベンゼン及びキシレン類(3種)の4物質で、川崎港港湾域で水質及び生物を対象に実態調査を実施したので結果を報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質のエチルベンゼン及びキシレン類について、物理化学的性状、用途及び構造式等を表1に示す^{2), 3), 4)}。

エチルベンゼンは無色透明の液体で、主にスチレンの原料として使われているほか、油性塗料、接着剤、インキなどの溶剤として広く使用されている。また、混合キシレンの一成分として含まれているほか、ガソリンや灯油にも数%の含有率で含まれている。

化審法第二種監視化学物質であったが、2009年度の法律改正により生態影響の観点から優先評価化学物質に指定され、第二種特定化学物質への指定が検

討されている物質である。「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」(以下、化管法)第一種指定化学物質であり、2016年度化学物質排出移動量届出データにおける本市の排出量は63t/年で、その大半が大気中に排出されている⁵⁾。

α -キシレンは無色透明の液体で、主に無水フタル酸の原料であるほか、灯油や軽油、ガソリンにも数%の含有率で含まれている。 m -キシレンは無色透明の液体で、可塑剤やポリエステル樹脂の原料であるイソフタル酸の原料として利用されるほか、 α -キシレンや p -キシレンに変化させて利用されている。また、灯油や軽油、ガソリンにも数%の含有率で含まれている。 p -キシレンは無色透明の液体で、主にテレフタル酸の原料であるほか、灯油や軽油、ガソリンにも数%の含有率で含まれている。混合キシレンとしては、油性塗料、接着剤、印刷インキ、農薬などの溶剤やシンナーに使われている。

キシレン類は2009年度の法律改正により優先評価化学物質に指定され、第二種特定化学物質への指定が検討されている物質である。化管法の第一種指定化学物質であり、2016年度化学物質排出移動量届出データにおける本市の排出量は111.5t/年で、その大半が大気中に排出されている⁵⁾。

表1 物理化学的性状、用途及び構造式等

	エチルベンゼン	<i>o</i> -キシレン	<i>m</i> -キシレン	<i>p</i> -キシレン
分子式	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
分子量	106.17	106.17	106.17	106.17
CAS No.	100-41-4	95-47-6	108-38-3	106-42-3
化審法	優先評価(50)	優先評価(125)	優先評価(125)	優先評価(125)
化管法	第1種(53)	第1種(80)	第1種(80)	第1種(80)
性状	無色の液体	無色透明の液体	無色透明の液体	無色透明の液体
沸点	136.2°C	144.4°C	139.1°C	138.3°C
融点	-94.95°C	-25.16°C	-47.85°C	13.3°C
蒸気圧	7-10 hPa	5-10 hPa	10 hPa	10 hPa
濃縮性(logPow)	3.15	3.12	3.20	3.15
水への溶解性	0.161 g/kg (25°C)	0.171 g/kg (25°C)	0.161 g/kg (25°C)	0.181 g/kg (25°C)
安定性	良分解性	良分解性、熱に不安定	良分解性、熱に不安定	良分解性、熱に不安定性
用途	有機化学製品 中間物、希釀剤、燃料、溶剤 合成樹脂、樹脂用添加剤	中間物、希釀剤	中間物、希釀剤	合成繊維、中間物 殺虫剤、殺菌剤 合成樹脂、希釀剤
構造式				

2.2 調査地点

調査地点を図1に示す。

川崎港港湾域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地域である。

多摩川河口（A地区）、川崎港京浜運河扇町（B地区）及び川崎港京浜運河千鳥町（C地区）は約500m四方の範囲である。A地区及びB地区は、それぞれの範囲内でできるだけ分散された状態となるよう3地点を選び、その中から過去の調査との継続性を考慮して、各地区を代表する地点としてA-3及びB-1を選択し、水質調査地点とした。川崎港扇島沖は生物調査地点である。

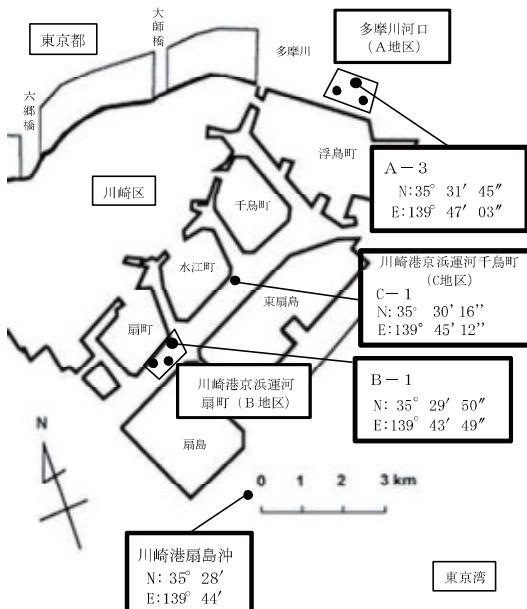


図1 調査地点

2.3 試料採取

水質試料の概要を表2に示す。

2016年10月13日に水質試料を採取した。ステンレス製バケツを使用して表層海水を採取し、保冷したまま試験室に持ち帰り、試験に供した。

生物試料の概要を表3に示す。

2016年9月26日に生物試料であるスズキ（魚類）を採取した。氷冷したまま試験室に持ち帰り、「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成27年度版）」⁶⁾に従って前処理を行い、可食部を試験に供した。また、水分含量及び脂質重量を測定した。

表2 水質試料の概要

調査地点	多摩川河口 A-3	川崎港京浜運河 扇町 B-1	川崎港京浜運河 千鳥町 C-1
調査項目			
水温(°C)	21.0	22.3	22.1
透明度(m)	1.9	2.3	2.5
色相	暗緑褐色	暗緑褐色	暗灰青色
pH	8.0	8.2	8.0
COD(mg/L)	2.8	2.0	2.1
DO(mg/L)	7.8	7.0	6.8
SS(mg/L)	5.9	7.2	4.9
Cl ⁻ (mg/L)	12000	16000	16000

表3 生物試料の概要

検体番号	個体数	雌雄	体長(cm)		体重(g)		年齢	水分含量(%)	脂質重量(%)	採取法
			範囲	平均	範囲	平均				
スズキ-1	13	雄	31.1 ~ 33.5	32.4	392 ~ 541	476	不明	77	2.3	投網
スズキ-2	12	雌	31.5 ~ 32.6	32.1	401 ~ 515	457		77	1.6	
スズキ-3	14	雌	28.9 ~ 31.4	30.3	333 ~ 474	396		76	1.6	

2.4 分析方法

「平成27年度化学物質分析法開発調査報告書」(以下、白本)をもとに⁷⁾、水質試料についてはページ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法(以下、PT-GC/MS法)、生物試料については溶媒抽出-PT-GC/MS法により分析を行なった。白本ではヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析法(以下、HS-GC/MS法)による分析法を推奨していたが、本調査では、HS-GC/MS法より高感度に検出できるPT-GC/MS法を採用した。

水質分析フローを図2に、生物分析フローを図3に示す。

分析条件を表4に示す。また、ブランク及び添加回収のクロマトグラムを図4及び図5に示す。上段が対象物質のエチルベンゼン及びキシレン類、下段がサロゲート内標準物質のエチルベンゼン-d₁₀、o-キシレン-d₆、m-キシレン-d₁₀及びp-キシレン-d₁₀のクロマトグラムである。

超純水(Milli-Q水を使用)及び溶媒のメタノールからエチルベンゼン及びキシレン類が検出下限値以上の濃度で検出されたため、空試験の値(以下、BL値)を分析値から除した値を調査結果とした。

生物抽出液を白本と同じ割合(5%)で添加して測定したところ、ページ時に試料が泡立ってしまい測定ができなかつたことから、添加量を0.1%としたところ泡立ちせず測定が可能となった。また、メタノールの影響で対象物質のピークが2本に割れてしまったことから、ドライページ時間を水質試料分析時の5分から生物試料では10分に変更したところ、良好なクロマトグラムが得られた。

本分析方法による検出下限値(以下、MDL)は、エチルベンゼンが水質0.83ng/L、生物3.3ng/g-wet、o-キシレンが水質0.69ng/L、生物3.2ng/g-wet、m-キシレンが水質0.76ng/L、生物3.2ng/g-wet、p-キシレンが水質0.97ng/L、生物3.5ng/g-wetであり、環境省の設定した要求検出下限値である260ng/L(水質)及び4,500ng/g-wet(生物)を満たし、低濃度まで精度よく測定することが可能となった。

添加回収試験の回収率は、エチルベンゼンが海水99%、生物試料110%、o-キシレンが海水98%、生物試料102%、m-キシレンが海水99%、生物試料109%、p-キシレンが海水98%、生物試料108%であり、良好な回収率であった。

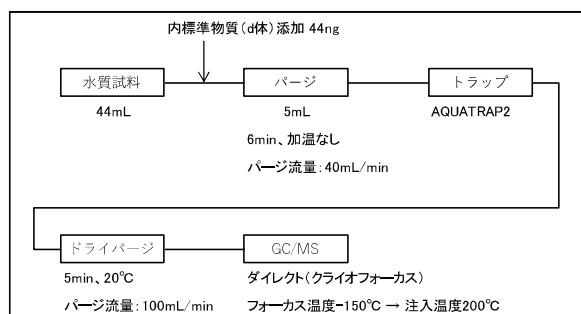


図2 水質分析フロー

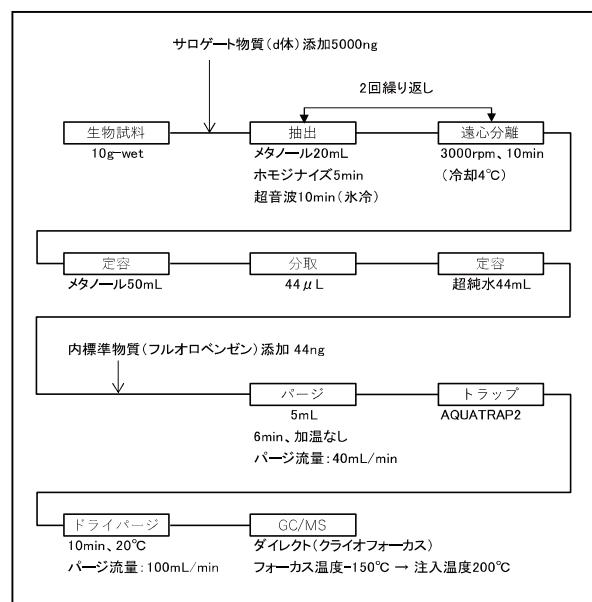


図3 生物分析フロー

表4 GC/MS 分析条件

PT装置 : GLサイエンス AquaPT6000/AquaPT AS6100	GC/MS装置 : SHIMADZU GCMS-QP2010Ultra
<p>トラップ管: AQUA Trap 2 バージガス: 窒素 バージ容器導入量: 5mL バージ時間: 6分 ドライバージ: 水試料: 5分、生物試料: 10分 MCSライン温度: 40°C クライオフォーカス温度: -150°C デソープ温度: 210°C デソープ時間: 6分 クライオインジェクト温度: 150°C クライオインジェクト時間: 2分 トランスファーイン温度: 150°C (PT→GC)</p>	<p>使用カラム: VF-WAXms 60m × 0.25mm ϕ, 0.5 μm (Agilent製) カラム槽温度: 40°C(1min)–10°C/min–70°C–3°C/min–100°C –20°C/min–240°C(14min) インターフェース温度: 200°C イオン化法: EI イオン源温度: 200°C イオン化電圧: 70 eV イオン化電流: 60 μA 検出モード: SIM 測定イオン(確認イオン): エチルベンゼン 91(106)、エチルベンゼン-d_{10} 98 <i>o</i>-キシレン 91(106)、<i>o</i>-キシレン-d_6 94 <i>m</i>-キシレン 91(106)、<i>m</i>-キシレン-d_{10} 98 <i>p</i>-キシレン 91(106)、<i>p</i>-キシレン-d_{10} 98</p>

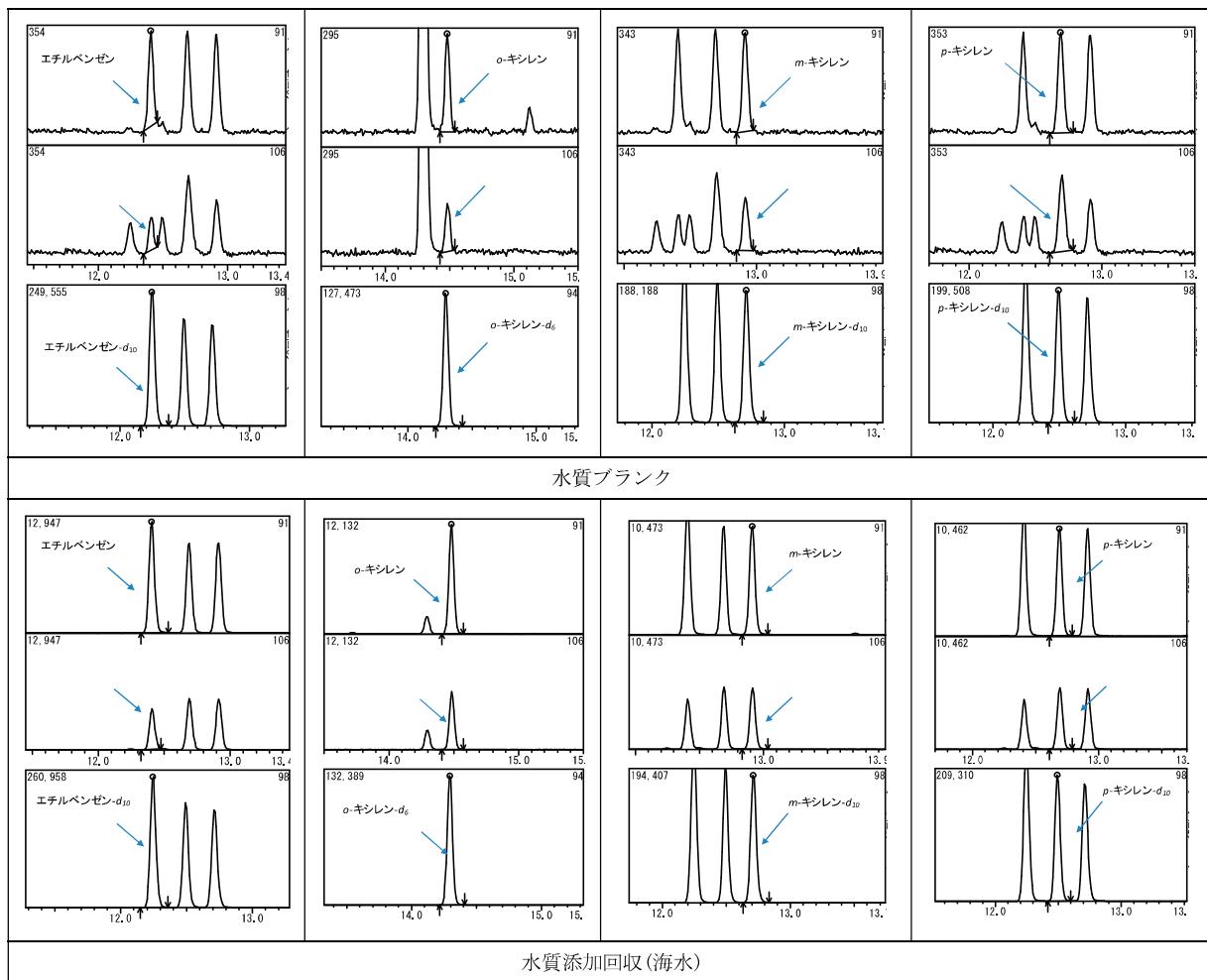


図4 水質試料のクロマトグラム

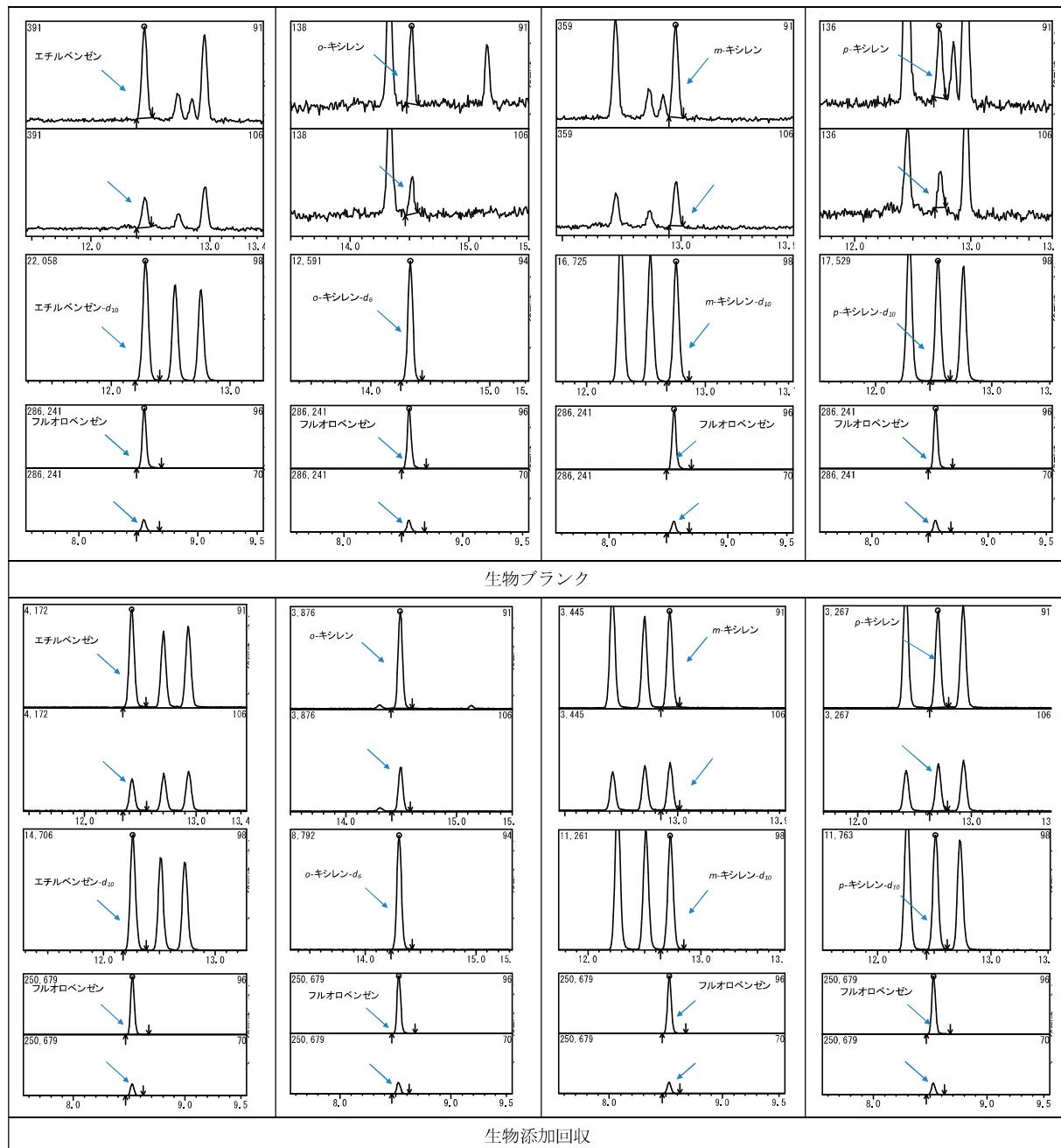


図5 生物試料のクロマトグラム

3 結果及び考察

水質調査結果を表5に、水質試料のクロマトグラム例を図6に示す。

エチルベンゼンはすべての調査地点で検出され、その濃度は多摩川河口で 7.6ng/L、川崎港京浜運河扇町で 7.7ng/L、川崎港京浜運河千鳥町で 3.7ng/L であった。全国の調査結果と比較すると、近隣都市である東京都及び横浜市におけるエチルベンゼン濃度は 2.8ng/L 未満であり⁸⁾、本市港湾域のエチルベンゼンは近隣都市に比べて高濃度であった。

α -キシレンはすべての調査地点で検出され、その

濃度は多摩川河口で 7.7ng/L、川崎港京浜運河扇町で 7.4ng/L、川崎港京浜運河千鳥町で 20ng/L であった。東京都及び横浜市における α -キシレン濃度は 2.5ng/L 未満であり⁸⁾、本市港湾域の α -キシレンは近隣都市に比べて高濃度であった。

m -キシレンはすべての調査地点で検出され、その濃度は多摩川河口で 9.5ng/L、川崎港京浜運河扇町で 11ng/L、川崎港京浜運河千鳥町で 6.4ng/L であった。東京都及び横浜市における m -キシレン濃度は 25ng/L 未満であり⁸⁾、本市港湾域の m -キシレンは近隣都市と同程度の濃度であることが示唆された。

p-キシレンはすべての調査地点で検出され、その濃度は多摩川河口で 8.2ng/L、川崎港京浜運河扇町で 6.7ng/L、川崎港京浜運河千鳥町で 7.1ng/L であった。東京都及び横浜市における *p*-キシレン濃度は 2.4ng/L 未満であり⁸⁾、本市港湾域の *p*-キシレンは近隣都市に比べて高濃度であった。

1986 年度の環境庁化学物質環境安全総点検調査で多摩川河口及び川崎港京浜運河扇町の水質調査を行っているが²⁾、エチルベンゼン濃度は 20ng/L 未満、各キシレン濃度は 10ng/L 未満であり、今回の調査結果では、川崎港京浜運河千鳥町の *o*-キシレンがやや高濃度だが、他は過去の調査結果と同程度ではないかと推測される。

環境省の環境リスク初期評価^{3), 4)}において、予測無影響濃度（以下、PNEC）は、エチルベンゼンが 9,500ng/L、*o*-キシレンが 6,300ng/L、*m*-キシレンが 4,100ng/L、*p*-キシレンが 13,000ng/L と算出されて

いる。また、生態リスクでは情報収集の必要性に関する総合的な判定として予測環境濃度（以下、PEC）を PNEC で除した PEC/PNEC を表 6 のとおり分類している。今回の検出濃度を環境濃度（以下、EC）として PEC の代わりに用いて EC/PNEC 比を算出すると、エチルベンゼンは 0.0004~0.0008、*o*-キシレンは 0.001~0.003、*m*-キシレンは 0.002~0.003、*p*-キシレンは 0.0005~0.0006 であり、生態リスクに関しては「現時点では作業は必要ない」と判定される。

表 6 生態リスク評価

PEC/PNEC	判定
1以上	詳細な評価を行う候補と考えられる。
0.1以上 1未満	情報収集に努める必要があると考えられる。
0.1未満	現時点では作業の必要ないと考えられる。

表5 水質調査結果

(単位:ng/L)

調査地点	エチルベンゼン		<i>o</i> -キシレン		<i>m</i> -キシレン		<i>p</i> -キシレン	
	2016年度(EC)	過去調査 ¹⁾ 1986年度	2016年度(EC)	過去調査 1986年度	2016年度(EC)	過去調査 1986年度	2016年度(EC)	過去調査 1986年度
多摩川河口 A-3	7.6	<20	7.7	<10	9.5	<10	8.2	<10
川崎港京浜運河扇町 B-1	7.7	<20	7.4	<10	11	<10	6.7	<10
川崎港京浜運河千鳥町 C-1	3.7	—	20	—	6.4	—	7.1	—
報告時MDL	0.83	20	0.69	10	0.76	10	0.97	10
全国調査結果 ²⁾	<10 (1/32)	<30~1,100 (7/133)	<9.7~20 (1/32)	<30~1,200 (12/137)	<25 (0/32)	<30~1,200 (15/126)	<13 (0/32)	<30~480 (4/122)
MDL	10	30	9.7	30	25	30	13	30
PNEC ³⁾	9,500		6,300		4,100		13,000	

* 1: 1986年度は化学物質環境安全性総点検調査として実施

* 2: ()内は検出頻度（検出数/検体数）

検出下限値は全調査機関の報告時検出下限値の中で最も高い値

* 3: 予測無影響濃度

(水生生物に影響を与えないとする濃度)

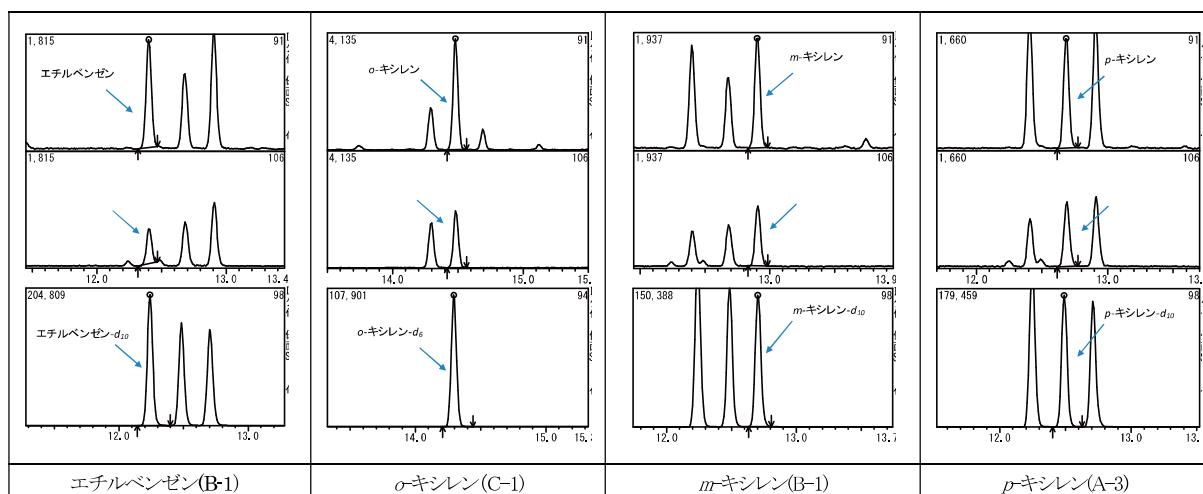


図6 水質試料のクロマトグラム例 (最高濃度検出地点のもの)

生物調査結果を表7に、生物試料のクロマトグラム例を図7に示す。

京浜運河扇町のスズキから、エチルベンゼンは3.2ng/g-wet 未満～4.4ng/g-wet、*o*-キシレンは3.2ng/g-wet 未満～3.9ng/g-wet、*m*-キシレンは3.4～7.6ng/g-wet、*p*-キシレンは3.5ng/g-wet 未満～5.2ng/g-wet の濃度で検出された。全国の調査結果と比較すると、他の港湾の調査地点（岡山県水島沖及び愛知県名古屋港）のエチルベンゼン濃度は2.2ng/g-wet 未満、*o*-キシレン濃度は1.4ng/g-wet 未満、*m*-キシレン濃度は2.7ng/g-wet 未満、*p*-キシレン濃度は2.7ng/g-wet 未満で

あり^⑧、本市港湾域の生物試料におけるエチルベンゼン及びキシレン類は他の調査地点に比べて高濃度であった。

1986年度の環境庁化学物質環境安全総点検調査で京浜運河扇町のスズキを調査しているが^⑨、エチルベンゼン濃度は1.9～3.5ng/g-wet、*o*-キシレン濃度は2～3ng/g-wet、*m*-キシレン濃度は2～4ng/g-wet、*p*-キシレン濃度は1.1～1.4ng/g-wet であり、今回の調査結果よりも低濃度もしくは同程度であったことから、本市港湾域における生物のエチルベンゼン及びキシレン類濃度は過去に比べて増加傾向にあることが示唆された。

表7 生物調査結果

調査地点	エチルベンゼン		<i>o</i> -キシレン		<i>m</i> -キシレン		<i>p</i> -キシレン	
	2016年度	過去調査 ^① 1986年度	2016年度	過去調査 1986年度	2016年度	過去調査 1986年度	2016年度	過去調査 1986年度
川崎港京浜運河扇町	スズキ-1	4.4	3.0	3.9	2	7.6	3	5.2
	スズキ-2	<3.2	1.9	<3.2	3	3.5	2	<3.5
	スズキ-3	<3.2	3.5	<3.2	—	3.4	4	<3.5
報告時MDL	3.2	0.6	3.2	2	3.2	2	3.5	0.4
全国調査結果 ^②	<3.3～4.4 (1/35)	<1～9.8 (43/138)	<2.1～3.9 (1/35)	<0.8～5 (41/137)	<3.2～7.6 (3/35)	<0.8～9.2 (45/124)	<3.5～5.2 (1/35)	<0.8～3 (28/127)
	MDL	3.3	1	2.1	0.8	3.2	0.8	3.5
(単位:ng/g-wet)								

2016年度は3種体のみ分析

*1: 1986年度は化学物質環境安全性総点検調査として実施

*2: ()内は検出頻度（検出数/検体数）

検出下限値は全調査機関の報告時検出下限値の中で最も高い値

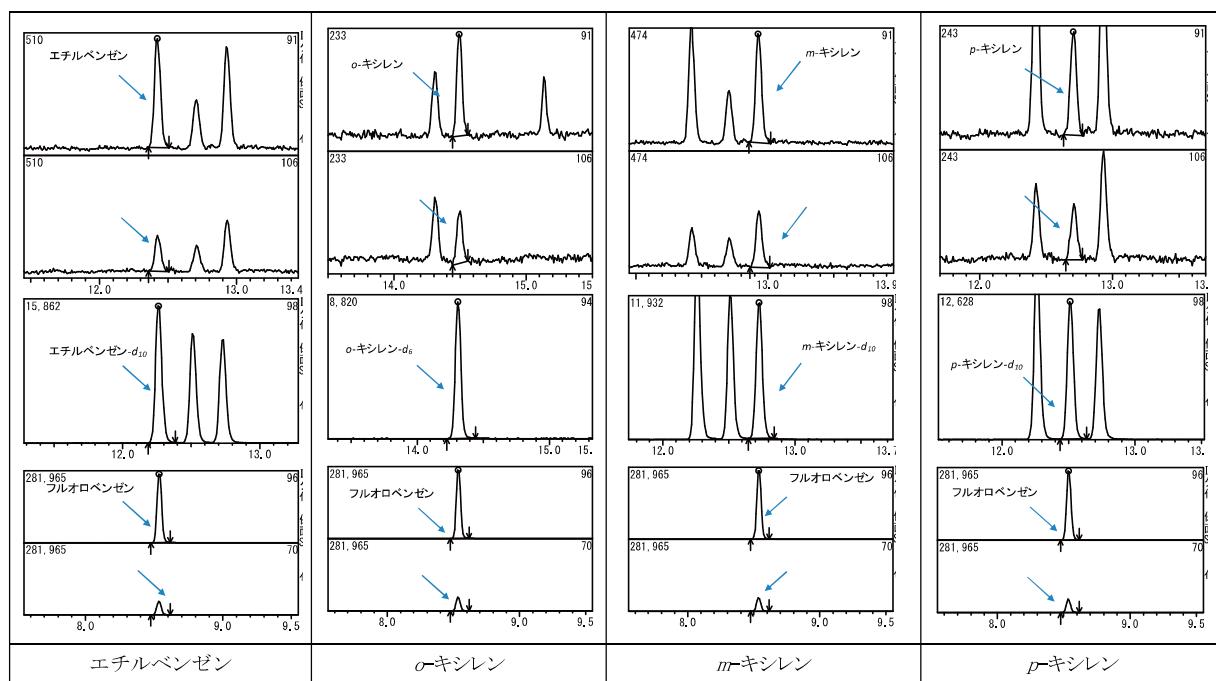


図7 生物試料のクロマトグラム例（スズキ-1）

4 まとめ

本調査により、以下のことが確認された。

- (1) 川崎港港湾域の水質におけるエチルベンゼン及びキシレン類濃度は近隣都市と比較して同程度以上であるが、生態リスク評価に関しては「現時点での作業は必要ない」と判定される濃度であった。
- (2) 川崎港港湾域で採取したスズキ(魚類)におけるエチルベンゼン及びキシレン類濃度は、過去の調査と比較して増加傾向にあった。

本調査の結果は、「平成 29 年度版 化学物質と環境」に掲載されている²⁾。環境省の「化学物質環境実態調査」は、化学物質の残留状況を全国規模で比較することができ、また、新規分析技術に関する知見等が提供されるため、本市が独自に行う化学物質調査に非常に有益な調査となっていることから、今後も継続して調査を行っていく予定である。

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 28 年度化学物質環境実態調査委託業務詳細要領、(2016)
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：
平成 29 年度版 化学物質と環境、(2017)
- 3) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第 10 卷
キシレン
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h24-01/pdf/chpt1/1-2-3-01.pdf>
- 4) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第 13 卷
エチルベンゼン
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h27-01/pdf/chpt1/1-2-2-02.pdf>
- 5) 川崎市：環境局環境対策部環境管理課 川崎市
PRTR 集計結果 2016 年データ
<http://www.city.kawasaki.jp/kurashi/category/29-1-3-1-4-0-0-0-0-0.html>
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：
化学物質環境実態調査実施の手引き(平成 27
年度版)、(2016)
- 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 27 年度化学物質分析法
開発調査報告書、170～241 (2016)
- 8) 環境省：平成 28 年度詳細環境調査分析機関報告
データ
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2017/shosai/5_2.pdf