

川崎市内の水環境における化学物質環境実態調査(2018~2019年度)

Research of Chemical Compounds in Water Environment in Kawasaki City

伊東 優介
永山 恵
喜内 博子

ITO Yusuke
NAGAYAMA Megumi
KINAI Hiroko

鈴木 義浩
江原 均

SUZUKI Yoshihiro
EHARA Hitoshi

要旨

本調査は「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る。アントラキノン、水質試料を河川9地点及び海域4地点、底質試料を海域4地点で調査を行った。分析方法の検出下限値(以下、MDL)以上の濃度で検出された地点もあったが、予測無影響濃度(以下、PNEC)よりもかなり低い濃度であったことから、生体リスク評価はいずれも「C」(現時点での作業は必要ない)と判定された。ジクロロアニリン(以下、DCA)については、水質試料を河川9地点及び海域3地点で調査を行ったところ、6種類の異性体のうち3,4-DCAのみ検出された。3,4-DCAもPNECと比較してかなり低い濃度であったことから、生体リスク評価は「C」と判定された。

キーワード: 化学物質と環境、アントラキノン、ジクロロアニリン

Key words: Chemicals in the Environment, Anthraquinone, Dichloroaniline

1 はじめに

本調査は、「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濃度、水生生物への生態リスク等の実態を把握し、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。

川崎市では、「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PRTR制度対象物質及び環境省環境リスク初期評価実施物質の中から、PNECが設定されている物質を中心に調査物質としてリスト化している。今回は、アントラキノン、DCAについて実態調査を行ったので、その結果について報告する。

2 調査対象物質

調査対象物質を表1に示す。^{1)~4)}

DCAは、6種類の異性体が存在するため、調査対象物質は計7物質となっている。アントラキノン、3,4-DCAが河川において環境省の環境リスク初期評価A(「詳細な評価を行う候補」)、2,5-DCAが海域・河川において環境省の環境リスク初期評価B2(「リスクの判定はできないが、総合的に考えて、関連情報の収集が必要」)となっている。

3 調査地点

調査地点を図1に示す。

アントラキノンの水質試料は、河川9地点及び海域4

表1 調査対象物質

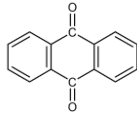
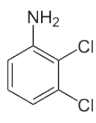
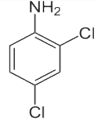
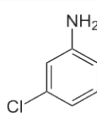
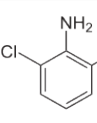
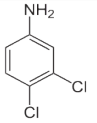
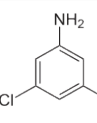
物質名	アントラキノン	2,3-DCA	2,4-DCA	2,5-DCA	2,6-DCA	3,4-DCA	3,5-DCA
構造式							
PRTR	-	第一種指定化学物質156					
CAS No.	84-65-1	608-27-5	554-00-7	95-82-9	608-31-1	95-76-1	626-43-7
分子量	208.21	162.02	162.02	162.02	162.02	162.02	162.02
分子式	C ₁₄ H ₈ O ₂	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	C ₆ H ₅ Cl ₂ N
沸点(°C)	283.5-285 286(昇華)	24	63.5	50		71-72	52
融点(°C)	379-381	252	245	251		272	261
比重 (g/cm ³)	1.438(20°C)	-	1.567	1.54	1.275 (30°C)	1.57	1.58
分配係数 log Kow	3.39	2.78	2.78	2.75	-	2.69	2.9
水溶解度 (mg/L)	1.35 (25°C)	-	620	300	1600	92 (20°C)	784
用途	染料、顔料の原料	医薬、農薬、 染料中間体	染料、 顔料中間体	染料、 顔料中間体	医薬、染料、 顔料中間体	農薬、 染料中間体、 プロパニル代謝物、 トリクロロアミン分解生成物	医薬、農薬、 染料、顔料原料、 ピクノリン代謝物
PNEC (ng/L)	940 (水質) - (底質)	-	500	320	-	<200	-



図1 調査地点

地点の計 13 地点、底質試料は海域 4 地点である。また、DCA は河川 9 地点及び多摩川河口先を除いた海域 3 地点の計 12 地点である。

3 アントラキノン

3.1 試料採取日

試料の採取状況を表 2、3 に示す。

水質試料は各地点について年 5～6 回水質試料を採取した。ただし、⑭多摩川河口先については年 1 回採取した。また、底質試料は年 1～2 回採取した。

表 2 水質試料の採取状況

地点No.	調査地点名	夏季		秋季		冬季		春季	
		2018年7月11日	2018年9月7日	2018年10月31日	2018年11月5日	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
10	京浜運河千鳥町	2018年7月11日	2018年9月7日	2018年10月31日	2018年11月5日	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
12	京浜運河扇町	2018年7月11日	2018年9月7日	2018年10月31日	2018年11月5日	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
13	扇島沖	2018年7月11日	2018年9月7日	2018年10月31日	2018年11月5日	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
14	多摩川河口	-	-	-	-	-	-	-	-
15	三沢川一の橋	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
16	五反田川・追分橋	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年10月30日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
17	二ヶ領本川・堰前橋	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
18	二ヶ領用水・今井仲橋	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
19	平瀬川・平瀬橋	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
20	麻生川・耕地橋	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
21	真稲寺川・水車橋前	2018年7月11日	2018年9月20日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
22	矢上川・日吉橋	2018年7月4日	2018年9月18日	2018年11月1日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日
23	早野川・馬取橋	2018年7月4日	2018年9月18日	2018年10月30日	-	2018年12月6日	2018年12月6日	2019年3月7日	2019年3月7日

表 3 底質試料の採取状況

地点No.	調査地点名	秋季	
		2019年10月8日	2019年11月25日
10	京浜運河千鳥町	2019年10月8日	2019年11月25日
12	京浜運河扇町	2019年10月8日	2019年11月25日
13	扇島沖	2019年10月8日	-
14	多摩川河口先	-	2019年11月25日

3.2 分析方法

アントラキノン は光分解が懸念されるため、使用するガラス器具類はできる限り褐色のものを使用した。褐色のものが無い場合は、適宜アルミホイルで遮光した。

3.2.1 水質試料

分析フローを図 2、GC/MS 条件を表 4 に示す。試料 500mL に塩化ナトリウム 25g を溶解し、サロゲート物質 (アントラキノン-d₈) を 200ng 添加後、ジクロロメタンで 2 回振とう抽出した (100mL × 1 回、50mL × 1 回、各 10 分)。

ジクロロメタン層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレータ (35°C) で 3mL 程度まで濃縮した。スピッツ管に洗い込み、窒素ガスを吹き付けて 0.1mL 程度に濃縮し、ヘキサンで 1mL に定容し試料溶液とした。この試料溶液に内標準物質 (フルオランテン-d₁₀) を 200ng 添加し、GC/MS に 1 μL 注入し分析を行なった。

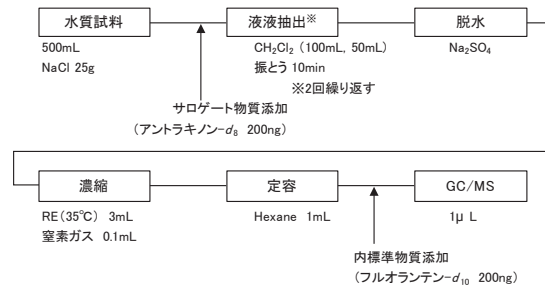


図 2 分析フロー

表 4 GC/MS 条件

装置	島津製作所:GCMS-QP2020
(GC部)	
カラム	DB-17MS (30m × 0.25mm, 0.25 μm φ)
カラム槽温度	50°C (1min) - 30°C/min - 200°C - 5°C/min - 250°C - 20°C/min - 310°C (6min)
注入温度	280°C
注入法	スプリットレス
注入量	1 μL
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	70 eV
イオン化電流	60 μA
イオン源温度	230°C
検出モード	SIM
モニタリングイオン (m/z)	対象物質: アントラキノン (定量イオン: 208, 確認イオン: 180, 152)
	サロゲート物質: アントラキノン-d ₈ (定量イオン: 216, 確認イオン: 188)
	内標準物質: フルオランテン-d ₁₀ (定量イオン: 212, 確認イオン: 195)

3.2.2 底質試料

分析フローを図 3、GC/MS 条件を表 5 に示す。底質は 2mm メッシュを通し、3000rpm、20 分間遠心分離して間隙水を除き、直ちに試験に供する。間隙水を除いた底質 10g を 100mL 褐色遠沈管に採取し、0.1N 塩酸 10mL を加えて混

和後、3000rpm、20分間遠心分離し上清を除いた。サロゲート物質（アントラキノン-*d*₈）を200ng添加後、10%硫酸銅水溶液を50mL加えて10分間振とうし、アセトン30mLを加えてさらに10分間振とう抽出し、3000rpm、10分間遠心分離して上清を分取した。残渣にアセトン50mLを加えて抽出操作を繰り返し、上清を分取して合わせ、5%塩化ナトリウム水溶液500mLに加えて希釈した。水質試料同様ジクロロメタンで2回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレータ（35℃）で3mL程度まで濃縮した。ヘキサン20mLを加えて転溶し、窒素ガスで1mLまで濃縮して底質抽出液とした。

次に、LCフロリジル（glass）を用いたカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップを行った。LCフロリジル（glass）の上部に無水硫酸ナトリウムを5mm程度の厚さに積層し、ヘキサン10mLで洗浄した。そこに底質抽出液を負荷し、ヘキサン30mLで洗浄した（洗浄液は廃棄）。その後、5%アセトン-ヘキサン溶液30mLで溶出した。溶出液はロータリーエバポレータ（35℃）で濃縮後、スピッツ管に洗い込んで窒素ガスでさらに0.1mL程度に濃縮した。ヘキサンで1mLに定容し、内標準物質（フルオランテン-*d*₁₀）を200ng添加して測定用試料溶液とした。GC/MSに1μL注入し分析を行なった。

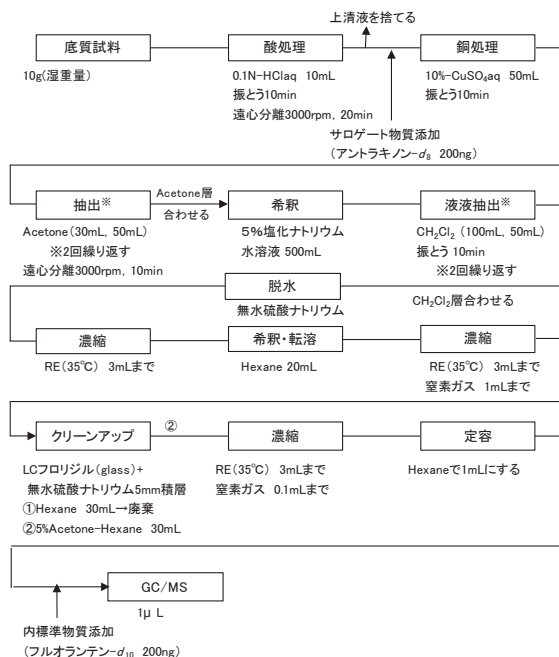


図3 分析フロー

表5 GC/MS条件

装置	島津製作所:GCMS-QP2020
(GC部)	
カラム	DB-17MS (30m×0.25mm, 0.25μmφ)
カラム槽温度	50℃(1min)-30℃/min-200℃-5℃/min-250℃-20℃/min-310℃(6min)
注入口温度	280℃
注入法	スプリットレス
注入量	1μL
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℃
(MS部)	
イオン化法	EI
イオン化電圧	70 eV
イオン化電流	60 μA
イオン源温度	230℃
検出モード	SIM
モニターイオン(m/z)	
対象物質:	アントラキノン (定量イオン:208, 確認イオン:180, 152)
サロゲート物質:	アントラキノン- <i>d</i> ₈ (定量イオン:216, 確認イオン:188)
内標準物質:	フルオランテン- <i>d</i> ₁₀ (定量イオン:212, 確認イオン:195)

3.3 結果・考察

3.3.1 測定結果

測定結果を表6、7に示す。

装置検出下限値（以下、IDL）とMDLについては、「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁵⁾に従って算出した。サロゲート回収率は水質試料では、河川96~98%、海域70~103%、底質試料では78~100%であった。

水質試料は、12月の調査の河川2地点7.8~11ng/L、3月の調査の海域1地点2.2ng/Lで検出された。また、底質試料は、10月・11月の調査の海域それぞれ3地点で0.87~3.3ng/g-dryで検出された。

表6 水質試料の測定結果

		アントラキノン						
		2018年					2019年	
		7月	9月	10月	11月	12月	3月	
海域	10	京浜運河千鳥町	<	<	<	<	<	2.2
	12	京浜運河扇町	<	<	<	<	<	<
	13	扇島沖	<	<	<	<	<	<
	14	多摩川河口先	-	-	-	-	-	-
河川	15	三沢川	一の橋	<	<	<	<	<
	16	五反田川	追分橋	<	<	<	<	<
	17	ニヶ領本川	壠前橋	<	<	<	<	<
	18	ニヶ領用水	今井仲橋	<	<	<	<	<
	19	平瀬川	平瀬橋	<	<	<	<	<
	20	麻生川	耕地橋	<	<	<	<	<
	21	真福寺川	水車橋前	<	<	<	<	<
	22	矢上川	日吉橋	<	<	<	<	7.8
23	早野川	鳥取橋	<	<	<	<	11	
MDL(試料換算値)								3.4
IDL(試料換算値)								3.4
PNEC								940

表7 底質試料の測定結果

		単位:ng/g-dry		
		2019年		
		10月8日	11月25日	
海域	10	京浜運河千鳥町	2.9	3.0
	12	京浜運河扇町	1.5	3.1
	13	扇島沖	0.87	-
	14	多摩川河口先	-	3.3
MDL(試料換算値)			0.24	
IDL(試料換算値)			0.13	
検量線濃度範囲(試料換算値)			1~20	

3.3.2 生態リスク判定

3.3.2.1 水質試料

環境省の環境リスク初期評価では、予測環境中濃度（以下、PEC）とPNECとの比較により、以下のように生態リスクに関する判定が行われている。

①PEC/PNEC<0.1

現時点では作業は必要ないと考えられる。(C)※

②0.1≤PEC/PNEC<1

情報収集に努める必要があると考えられる。(B)※

（なお、BについてはB1、B2に分けられている。）

B1: リスクはAより低いと考えられるが、引き続き、関連情報の収集が必要であると考えられる。

B2: リスクの判定はできないが、総合的に考えて、関連情報の収集が必要であると考えられる。

③1≤PEC/PNEC

詳細な評価を行う候補と考えられる。(A)※

※()内は生態リスク判定結果

本調査では、PECの代わりに実測濃度（以下、EC）を使

用してEC/PNEC比を算出し、調査結果をもとに生態リスクの判定を行った。

EC/PNECを表8、生態リスク判定を表9に示す。

ECの最大値/PNEC<0.1であることから、生態リスクは「C」と判定された。

表8 EC/PNEC

		アントラキノン						
		2018年					2019年	
		7月	9月	10月	11月	12月	3月	
海域	10	京浜運河千鳥町	<	<	<	<	<	0.002
	12	京浜運河扇町	<	<	<	<	<	<
	13	扇島沖	<	<	<	<	<	<
	14	多摩川河口先	-	<	<	<	<	<
河川	15	三沢川 一の橋	<	<	<	<	<	<
	16	五反田川 遠分橋	<	<	<	<	<	<
	17	二ヶ領本川 堤前橋	<	<	<	<	<	<
	18	二ヶ領用水 今井仲橋	<	<	<	<	<	<
	19	平瀬川 平瀬橋	<	<	<	<	<	<
	20	麻生川 耕地橋	<	<	<	<	<	<
	21	真福寺川 水車橋前	<	<	<	<	<	<
	22	矢上川 日吉橋	<	<	<	<	0.008	<
	23	早野川 馬取橋	<	<	<	<	0.011	<

表9 EC/PNEC最大値と生態リスク判定結果

	海域			河川		
	EC/PNEC最大値	生態リスク判定	環境省	EC/PNEC最大値	生態リスク判定	環境省
アントラキノン-水質試料	0.002	C	C	0.01	C	A

3.3.2.2 底質試料

アントラキノンは底質(底生生物)を対象としたPNEC_{sed}が設定されていない。そこで、水質(水生生物)を対象としたPNEC_{water}をもとに、厚生労働省・経済産業省・環境省のガイダンス⁶⁾で示されている平衡分配法によりPNEC_{sed}を推計した。この方法では、底生生物と水生生物は化学物質に対する感受性が同等であること、底質(粒子)中濃度、間隙水中濃度、底生生物中濃度が平衡状態にあることと仮定している。アントラキノンのlogKow=3.39であることから、3 ≤ logKow < 5である場合の導出方法を次式に、各種パラメータの値を表10に示す。

$$PNEC_{sed} [mg/kgwwt] = (Kp_{susp-water}) / RHO_{susp} \times PNEC_{water} \times 1000$$

$$PNEC_{sed} [mg/kgdwt] = PNEC_{sed} [mg/kgwwt] \times CONV_{susp}$$

表10 各パラメータの値

パラメータ名	単位	内容	算出又は値	備考
K _p _{susp-water}	m ³ _{water} /m ³ _{susp}	浮遊物質/水分配係数	※1	
RHO _{susp}	kg _{water} /m ³	浮遊物質のかさ密度	1150	デフォルト値
PNEC _{water}	mg/L	水生生物に対する予測無影響濃度	0.00094	文献値
CONV _{susp}	kg _{wwt} /kg _{dwt}	浮遊物質中の対象物質濃度換算係数(湿重量→乾重量)	※2	
F _{water susp}	m ³ _{water} /m ³ _{susp}	浮遊物質の液相率	0.9	デフォルト値
F _{solid susp}	m ³ _{solid} /m ³ _{susp}	浮遊物質の固相率	0.1	デフォルト値
K _p susp	L/kg _{solid}	浮遊物質の固相成分と水との分配係数	F _{oc susp} × K _{oc}	
F _{oc susp}	kg _{oc} /kg _{solid}	浮遊物質の固相成分に対する有機炭素重量比	0.1	デフォルト値
K _{oc}	L/kg	有機炭素/水分配係数	5207	文献値(幾何平均値)
RHO _{solid}	kg _{solid} /m ³	固体密度	2500	デフォルト値

※1 K_p_{susp-water} = F_{water susp} + F_{solid susp} × (K_p susp / 1000) × RHO_{solid}
 ※2 CONV_{susp} = RHO_{susp} / (Flolid susp × RHO_{solid})

ここから算出されたPNEC_{sed}は490ng/g-dryとなることから、3.3.2.1と同様に生態リスクの判定を行った。EC/PNECを表11、生態リスク判定結果を表12に示す。ECの最大値/PNEC_{sed}<0.1であることから、生態リスクは「C」と判定された。

表11 EC/PNEC

			2019年	
			10月8日	11月25日
海域	10	京浜運河千鳥町	0.006	0.006
	12	京浜運河扇町	0.003	0.006
	13	扇島沖	0.002	-
	14	多摩川河口先	-	0.007

表12 生態リスク判定結果

	海域		
	EC/PNEC最大値	生態リスク判定	環境省
アントラキノン-底質試料	0.007	C	-

4 DCA

4.1 試料採取日

試料の採取状況を表13に示す。

試料は各地点について年4~5回水質試料を採取した。

表13 試料の採取状況

地点No.	調査地点名	採取				
		夏季	秋季	冬季	春季	
海域	10 京浜運河千鳥町	2019年7月3日	2019年10月2日	2019年10月8日	2019年12月4日	2020年3月4日
	12 京浜運河扇町	2019年7月3日	2019年10月2日	2019年10月8日	2019年12月4日	2020年3月4日
	13 扇島沖	2019年7月3日	2019年10月2日	2019年10月8日	2019年12月4日	2020年3月4日
河川	15 三沢川 一の橋	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	17 五反田川 遠分橋	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	19 二ヶ領本川 堤前橋	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	20 二ヶ領用水 今井仲橋	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	22 平瀬川 平瀬橋	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	18 麻生川 耕地橋	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	16 真福寺川 水車橋前	2019年7月3日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	21 矢上川 日吉橋	2019年7月2日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日
	23 早野川 馬取橋	2019年7月2日	2019年10月2日	-	2019年12月4日	2020年3月4日

4.2 分析方法

2018年度の調査では「化学物質と環境 平成24年度化学物質分析開発調査報告書⁷⁾」記載の分析法に基づき実施していたが、河川・海域に多数存在する藻の影響により測定が困難であった。そのため、報告書記載の分析法を改良(吸引ろ過の工程を追加)した。改良した分析法の妥当性を評価するため、藻が極端に多い釣池の水を使用して分析を行ったところ、釣池の水においても改良した分析法で良好な測定結果が得られることが確認できたことから、本調査ではこの分析法で実施した。

分析フローを図4、GC/MSの分析条件を表14に示す。

水質試料200mLにサロゲート標準液(¹³C₆-3,4-ジクロロアニリン100ng/mL アセトン溶液)を20μL(2ng)添加し、吸引ろ過(ろ紙^{※1}:ADVANTEC社製 GB-140)を行ったのち、あらかじめジクロロメタン5mL、ヘキサン5mL、アセトン5mL、メタノール5mL、精製水20mLの順に洗浄した固相カートリッジ Sep-Pak Plus PS-2(Waters製)に10mL/minで通水し、容器を精製水20mLで洗いこみ、洗液も同様に通水した。通水終了後の固相カートリッジをバキュームマニホールドで2分間N₂吸引して水を除いた後、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液/メタノール(1:1)2mLを通液してカートリッジを洗浄した。再度、2分間N₂吸引して水を除いた後、アセトン2mLで溶出した。溶出液に0.1mol/L水酸化ナトリウム-10%塩化ナトリウム^{※2}水溶液8mLを添加し、シリンジスパイク内標準液(アセナフテン-d₁₀ 10ng/mL ヘキサン溶液) 1mL(10ng)を正確

に加えた後、約30秒間激しく振り混ぜた。10分間静置した後、ヘキサン層0.6mLを無水硫酸ナトリウム^{※2}約0.3g入りのスピッツ管に移して攪拌した。そのうち0.2mLをインサート管^{※1}付バイアル瓶に移して試験液とした。GC/MSに2μL注入し分析を行なった。

- *1: 350°Cで1時間以上加熱済みの物を使用
- *2: 550°Cで12時間以上加熱済みの物を使用

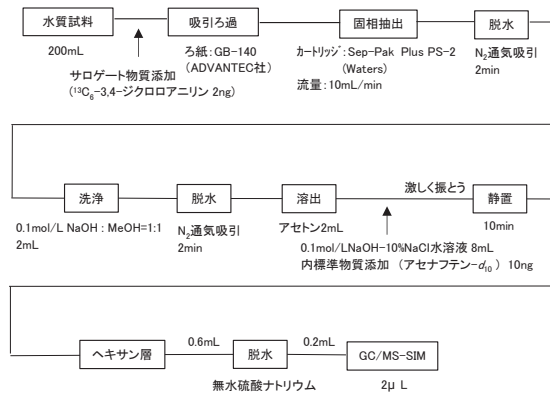


図4 分析フロー

表14 GC/MSによる分析条件

GC/MS装置	: SHIMADZU GCMS-QP2020
カラム	: SUPELCOWAX10 15m×0.25mmφ, 0.25mm スペルコ製
注入口温度	: 230°C
カラム槽温度	: 50°C (1min)→20°C/min→100°C→5°C/min→ 200°C→20°C/min→270°C (1min)
試料導入法	: スプリットレス(パージ時間 1.5min)
注入量	: 2μL
キャリアーガス	: He (1.9mL/min)
インターフェース温度	: 270°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化電圧	: 70eV
イオン化法	: EI
測定モード	: SIM
モニターイオン(m/z)	: 対象物質: ジクロロアニリン各異性体(定量イオン:161, 確認イオン:163) サロゲート物質: ¹³ C ₆ -3,4-ジクロロアニリン(定量イオン:167, 確認イオン:169) シリンジスパイク内標準物質: アセナフテン-d10(定量イオン:164, 確認イオン:162)

4.3 結果・考察

4.3.1 改良した工程(吸引ろ過)の効果

過去の調査で妨害物質が観測された3,4-DCA及び3,5-DCAについて、分析方法の改良箇所である吸引ろ過の効果を確認するため、藻が極端に多い釣池の水を利用し、試料①:吸引ろ過なし、試料②:吸引ろ過あり、試料③:各DCA 2.0ng/mL相当を添加後に吸引ろ過を実施の3種類を用意し、「化学物質と環境 平成24年度化学物質分析法開発調査報告書(環境省)」の分析方法に基づいて前処理を行った後、測定を実施した。

それぞれのクロマトグラムを図5～図7、測定結果を表15に示す。

試料①をライブラリ検索で推測すると、妨害物質としてステアリドン酸メチルやリノレン酸など水中の藻類由来と考えられる多価不飽和脂肪酸が大きなピークで検出されたが、試料②ではこれらのピークは検出されなかった。(図5、図6) また、測定結果への影響については、試料①の3,5-DCAにおいて藻の影響と推測される濃度の増大(実際は3,5-DCAではなくリノレン酸と推測される

濃度の増大)が確認されたが、試料③では妨害物質が除去されているなかでも調査対象物質は検出され(図7)、また、検出された濃度も標準物質の添加量から換算される最終濃度(2.0ng/mL相当)とほぼ同等の濃度で検出できていることが確認できた。なお、3,4-DCAについてはカラムを新しくすることでカラムの長さが増えたことにより、今まで妨害していたステアリドン酸メチルとの分離が可能となったが、この方法によりステアリドン酸メチルの影響を気にすることなく分析が行えることも確認できた。

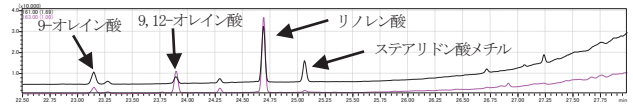


図5 試料①のクロマトグラム(吸引ろ過の工程なし)

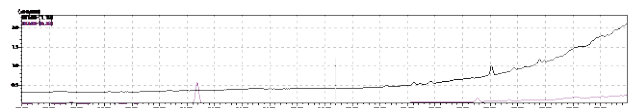


図6 試料②のクロマトグラム(吸引ろ過の工程あり)

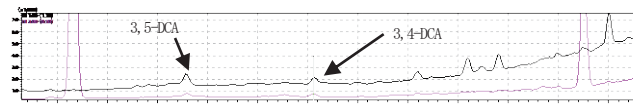


図7 試料③のクロマトグラム
(ろ過の工程あり+各DCA 2.0ng相当を添加)

表15 釣池の水を使用した測定結果

試料	2,3-DCA	2,4-DCA	2,5-DCA	2,6-DCA	3,4-DCA	3,5-DCA
① 吸引ろ過なし	<	<	<	<	<	<
② 吸引ろ過あり	<	<	<	<	<	<
③ 各DCA 2.0ng/mL相当を添加後吸引ろ過を実施	2.0	2.0	1.9	2.1	1.9	1.9

単位:ng/mL
<分析装置の検出下限値未満
()は藻の影響と推測される濃度

また、本調査において海域で藻が多くなる夏季調査(7月)においても吸引ろ過の効果を確認した。その結果(クロマトグラム)を図8、図9に示す。

吸引ろ過を実施しない場合、ライブラリ検索から推測されるステアリドン酸メチル(2018年度調査では3,4-DCAにおいて本物質による妨害が確認されている)が検出されるが、吸引ろ過を実施することできれいに除去できていることが確認できた。

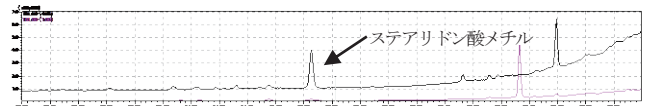


図8 吸引ろ過なしのクロマトグラム(京浜千鳥町)



図9 吸引ろ過ありのクロマトグラム(京浜千鳥町)

4.3.2 測定結果

測定結果を表16に示す。IDLとMDLは3.3.1と同様に算出した。サロゲート回収率は89～92%であった。

- (1) 2,3-DCA
全ての検体でMDL未満であった。
- (2) 2,4-DCA

全ての検体で MDL 未満であった。

(3) 2, 5-DCA

全ての検体で MDL 未満であった。

(4) 2, 6-DCA

全ての検体で MDL 未満であった。

(5) 3, 4-DCA

7月の調査では海域1地点で1.9ng/L・河川9地点1.7~19ng/L、10月(1)の調査では海域1地点で1.7ng/L・河川9地点1.3~12ng/L、10月(2)の調査では海域1地点で1.9ng/L、12月の調査では河川6地点1.5~5.6ng/L、3月の調査では、河川5地点1.7~6.0ng/Lで検出された。

(6) 3, 5-DCA

全ての検体で MDL 未満であった。

表 16 測定結果

		2,5-DCA										2,4-DCA										2,6-DCA									
		2019年					2020年					2019年					2020年					2019年					2020年				
		7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月					
海域	10 笠置瀬戸手鳥羽	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	12 笠置瀬戸頭	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	13 羅針沖	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
河川	15 三子川 一の橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	16 五本川 瀬小橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	17 ニッ根本川 堤前橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	18 ニッ根用水 合井井橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	4.7	2.4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	19 葦原川 葦原橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	1.9	1.7	1.9	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	20 葦原川 藤地橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	4.1	2.5	<	<	2.0	3.2	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	21 葦原川 水車橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	7.9	3.5	<	<	5.6	3.6	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	22 先上川 日吉橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2.7	2.2	<	<	2.2	1.7	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	23 葦原川 鳥羽橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	1.9	1.2	<	<	1.5	6.0	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<					
	MDL(材料検出値)	0.90					1.0					1.2					0.87														
	MDL(原料検出値)	0.53					0.64					0.68					0.72														
	PNEC	-					200					200					-														

4.3.3 生態リスク判定

生態リスク判定の方法については3.3.2.1と同様に実施した。

EC/PNECを表17、PNECが公表されている2,4-DCA、2,5-DCA、3,4-DCAについての生態リスク判定結果を表18に示す。

(1) 2, 4-DCA

全ての検体でMDL未満であったため、MDLをECとしてもEC/PNEC<0.1であることから、生態リスクは「C」と判定された。

(2) 2, 5-DCA

全ての検体でMDL未満であったため、MDLをECとしてもEC/PNEC<0.1であることから、生態リスクは「C」と判定された。

(3) 3, 4-DCA

海域・河川ともにECの最大値/PNEC<0.1であることから、生態リスクは「C」と判定された。

表 17 EC/PNEC

		2,4-DCA					2,5-DCA					3,4-DCA														
		2019年					2020年					2019年					2020年									
		7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月	7月	10月(1)	10月(2)	12月	3月					
海域	10 笠置瀬戸手鳥羽	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	12 笠置瀬戸頭	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	13 羅針沖	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
河川	15 三子川 一の橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.024	0.017	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	16 五本川 瀬小橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.009	0.009	<	0.009	<	<	<	<	<	<	<
	17 ニッ根本川 堤前橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.021	0.013	<	0.010	0.016	<	<	<	<	<	<
	18 ニッ根用水 合井井橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.040	0.018	<	0.028	0.018	<	<	<	<	<	<
	19 葦原川 葦原橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.019	0.016	<	0.012	0.009	<	<	<	<	<	<
	20 葦原川 藤地橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.005	0.000	<	0.007	0.000	<	<	<	<	<	<
	21 葦原川 水車橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.031	0.013	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	22 先上川 日吉橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.026	0.007	<	<	<	<	<	<	<	<	<
	23 葦原川 鳥羽橋	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0.012	0.012	<	<	0.009	<	<	<	<	<	<

表 18 生態リスク判定結果

	海域			河川		
	EC/PNEC最大値	生態リスク判定	環境省	EC/PNEC最大値	生態リスク判定	環境省
2,4-DCA	0.003*	C	C	0.003*	C	C
2,5-DCA	0.014*	C	B2	0.014*	C	B2
3,4-DCA	0.010	C	C	0.095	C	A

* MDL から算出

4 まとめ

アントラキノンには、MDL以上で検出される地点もあったが、PNECと比較してかなり低く、生態リスク評価は「C」と判定された。また、DCAについては、3,4-DCAがMDL以上で検出される地点があったがPNECと比較してかなり低く、その他でPNECが設定されている2,4-DCA及び2,5-DCAは検出されなかったことから、これら3物質の生態リスク評価も「C」と判定された。

文献

- 1) 環境省総合環境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9巻(2010)
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h24-01/pdf/chpt1/1-2-2-01.pdf>
- 2) 環境省総合環境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13巻(2015)
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt1/1-2-3-01.pdf>
- 3) 環境省総合環境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14巻(2016)
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h28-01/pdf/chpt1/1-2-3-03.pdf>
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h28-01/pdf/chpt1/1-2-3-04.pdf>
- 4) 環境省総合環境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13巻(2015)
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h27-01/pdf/chpt1/1-2-2-05.pdf>
- 5) 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)
<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>
- 6) 厚生労働省・経済産業省・環境省：化審法における優先評価化学物質に関するリスク評価の技術ガイダンス Ⅲ. 生体影響に関する有害性評価 Ver. 1.0
- 7) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質分析法開発調査報告書(平成24年度)【修正追記版】
https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2012/adoc2012-1-050_v2.pdf