

川崎市の水環境中におけるN-DPSの実態調査

Research on N-DPS concentration of water environment in Kawasaki City

早川 純平

HAYAKAWA Jumpei

江原 均

EHARA Hitoshi

喜内 博子

KINAI Hiroko

要旨

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。水系洗浄剤の乳化剤などで使用されているN-【3-（ジメチルアミノ）プロピル】ステアルアミドについて、夾雑物の多い市内河川及び海域で調査するための分析法の改良と検証を行い、水質試料を市内河川8地点及び海域3地点で調査した。N-【3-（ジメチルアミノ）プロピル】ステアルアミド市内で採取した水質試料において検出される地点はあったが、PNEC（予測無影響濃度）を上回る地点はなかった。

キーワード: 未規制化学物質、N-【3-（ジメチルアミノ）プロピル】ステアルアミド

Key words: Unregulated Chemical Substances, N-[3-(Dimethylamino)propyl]stearamide

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影響の未然防止を図るため、化学物質の濃度等の実態を把握し、その結果を本市の化学物質対策のための基礎資料を得ることを目的としている。未規制化学物質のN-【3-（ジメチルアミノ）プロピル】ステアルアミド（以下、N-DPS という）は、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の優先評価化学物質に指定されており、環境省のリスク評価で本市内の河川でのリスクが懸念される結果が出ている。2022年度は夾雑物の多い市内河川及び海域で調査するための分析法の改良と検証を行い、2023年度は市内河川及び海域において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 調査物質

対象物質のN-DPSの物理学的性質等を表1に、構造式を図1に示す¹⁾。N-DPSは界面活性剤として用いられており、化審法の製造輸入事業者から届出情報によれば、家庭用・業務用の水系洗浄剤（石鹸、洗剤、ウインドウシャナー液、柔軟剤）、印刷インキ・複写用薬剤（トナー等）の乳化剤、作動油・絶縁油・プロセス油・潤滑油剤の添加剤の用途で使用されている。N-DPSは医薬部外品添加物（薬用石けん、化粧品等）としても使用されている。本物質は、化審法の環境リスク評価において、魚類の急性毒性値から得られた予測無影響濃度（以下、PNEC）が設定されており、2020年度の全国調査で得られた淡水域の予測環境中濃度（以下、PEC）を用いたPEC/PNECが、一部の地点で1を超過していることから、詳細な評価を行う候補であると判定されている。

表1 物理学的性状等

物質名	N-DPS
CAS No.	7651/2/7
分子量	368.65
分子式	C ₂₃ H ₄₈ N ₂ O
外観	白色結晶
融点	67.4℃
分配係数(log Pow)	7.35
解離定数(pKa)	4.48
水溶性	10mg/L
用途	水系洗浄剤、医薬部外品添加 ¹⁾

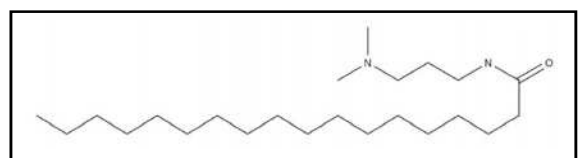


図1 構造式

2.2 分析方法の検討

2.2.1 分析対象濃度の設定

PNECの1/10濃度を目標検出下限値とし、既存の分析方法²⁾を基に分析法の改良と検証を行った。

2.2.2 分析方法

水質試料分析方法を図2に示す。水質試料100mLの全量を予めメタノール20mL、精製水10mLで順次コンディショニングした固相カートリッジに、コンタミを防ぐように通水系路に改良を施し、5mL/minで通水した。通水後、試料容器表面を精製水10mLで洗いこみ、その精製水を固相カートリッジに通液して洗浄し、吸引、窒素通気で20分間乾燥した。乾燥後、試料容器表面をメタノール10mLで洗いこみ、その洗い込んだメタノールを固相カートリッジに通液して濃縮管に溶出した。溶出後、窒素気流下で

1mL に濃縮し、バイアルに移したものを試験液とした。

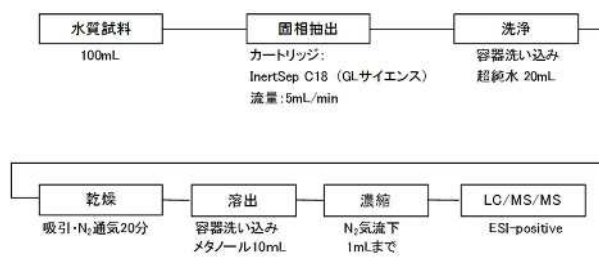


図2 分析フロー (N-DPS (水質))

2.2.3 分析装置条件

LC 条件を表2に、MS 条件を表3に示す。

表2 LC 条件

時間(min)	移動相割合(%)	
	A	B
0 → 15	40	60
A : 0.1%ギ酸含有0.5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液 B : アセトニトリル		
流速	0.4mL/min	
カラム温度	40℃	
注入量	1 μL	
カラム	GLサイエンス Inertsustain C18 (φ 2.1mm×100mm, 2.0 μm)	

表3 MS 条件

分析装置	Sciex QTRAP 4500
イオン化モード	ESI-Positive
ヒーター温度(TEM)	300℃
ネブライザーガス(GS1)	50psi
ターボガス(GS21)	80psi
イオンスプレー電圧(IS)	5500V
コリジョンガス(CUR)	9psi
コーン電圧(DP)	30V(定量用)、60V(確認用)
コリジョン電圧(CE)	32V(定量用)、65V(確認用)
検出モード	MRM
モニターイオン	m/z369.5>324.3(定量用)
物質名	m/z369.5>57.0(確認用)

2.2.4 装置検出下限値(IDL)

化学物質環境実態調査実施の手引き³⁾(以下、手引き)に従い、装置検出下限値(以下、IDL)を算出した結果を表4に、クロマトグラムを図3に示す。対象物質のS/N比が10程度となる濃度(0.1ng/mL)の標準液を7回分析し、その標準偏差σから次式に従って算出した。式中の1.9432は、危険率5%、自由度n-1(n=7)のt値(片側)である。

$$IDL(\text{ng/mL}) = 1.9432 \times \sigma \times 2$$

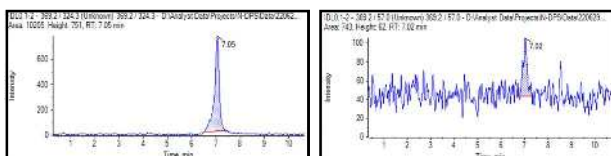


図3 IDLのクロマトグラム(左: 定量用、右: 確認用)

表4 IDL

物質名	N-DPS IDL
試料量(mL)	100
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	0.10
注入量(μL)	1
結果1(pg)	0.13
結果2(pg)	0.13
結果3(pg)	0.12
結果4(pg)	0.12
結果5(pg)	0.12
結果6(pg)	0.11
結果7(pg)	0.11
平均値	0.1219
標準偏	0.0077
IDL(pg)	0.030
IDL試料換算値 (ng/L)	0.30
S/N比	5
CV(%)	6.3

2.2.5 検量線

検量線を図4に示す。濃度範囲は0.1~50ng/mLで、低濃度域及び高濃度域ともに良好な直線性を示した。

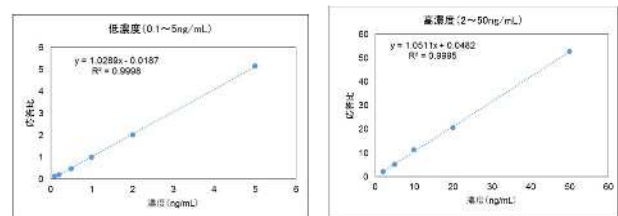


図4 検量線

2.2.6 分析方法の検出下限値(MDL)

分析方法の検出下限値(以下、MDL)を算出した結果を表5に示す。また、クロマトグラムについて操作ブランクを図5、河川水を図6、海水を図7に示す。環境試料中にN-DPSが検出されたため、S/N比が20程度となるよう超純水で希釈を行った。希釈試料を7回分析し、その標準偏差σから次式に従って算出した。式中の1.9432は、危険率5%、自由度n-1(n=7)のt値(片側)である。

$$MDL(\text{ng/L}) = 1.9432 \times \sigma \times 2$$

分析結果から算出したMDL(河川水1.3ng/L、海水2.5ng/L)は目標検出下限値とした0.2μg/Lを満足しており、分析精度は十分であった。

表5 MDL

物質名	ブランク	MDL 河川水	MDL 海水
試料量(mL)	100	100	100
標準添加量 (ng)			
試料換算濃度(ng/L)			
最終液量(mL)	1	1	1
注入液濃度(ng/mL)			
装置注入量(μL)	1	1	1
操作ブランク平均(ng/L)			
無添加試料(ng/L)			
結果1(ng/L)	0.58	3.2	4.1
結果2(ng/L)	0.58	3.2	3.2
結果3(ng/L)	0.62	2.9	4.9
結果4(ng/L)	0.58	3.0	3.3
結果5(ng/L)	0.55	2.9	3.2
結果6(ng/L)	0.57	2.6	3.2
結果7(ng/L)	0.60	3.6	3.5
平均値	0.58	3.1	3.6
標準偏差	0.022	0.32	0.63
MDL(ng/L)	0.086	1.3	2.5
MDL(ng/L)	0.22	3.2	6.3
S/N比	10	10	10
CV(%)	3.8	11	18

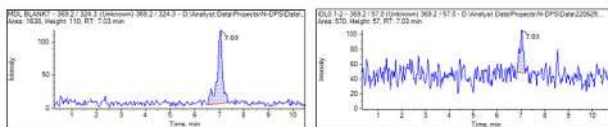


図5 操作ブランクのクロマトグラム (左: 定量用 右: 確認用)

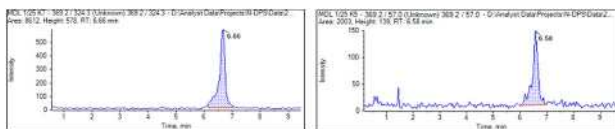


図6 MDLのクロマトグラム (河川水) (左: 定量用 右: 確認用)

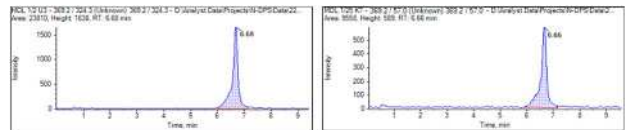


図7 MDLのクロマトグラム (海水) (左: 定量用 右: 確認用)

2.2.7 添加回収試験

添加回収試験の結果を表6に示す。標準物質は、手引きに従い試料濃度の5～10倍となるよう添加した。標準の回収率は手引きの示す範囲内であった。

表6 添加回収試験

物質名		N-DPS	
試料		河川水	海水
試料量	(mL)	100	100
標準添加量	(ng)	10	0.5
無添加試料(n=2)	(ng/L)	46	4.0
回収率(n=5)	(%)	86	85

2.3 川崎市内の環境濃度測定

2.3.1 調査地点及び試料採取等

調査地点を図8に、試料採取日を表7に示す。

N-DPSについて、河川8地点で、季節間における環境濃度の変動の把握を目的として計4回調査を実施した。



地点 No.	海域	地点 No.	河川
①	京浜運河千鳥町	④	三沢川・一の橋
②	京浜運河扇町	⑤	二ヶ領領本川・堰前橋
③	扇島沖	⑥	平瀬川・平瀬橋(人道橋)
		⑦	麻生川・耕地橋
		⑧	矢上川・日吉橋
		⑨	二ヶ領領用水・今井仲橋
		⑩	五反田川・追分橋
		⑪	真福寺川・水車橋前

図8 調査地点

表7 試料採取日 (ジフェニルエーテル)

地点	夏季	秋季	冬季	春季
海域	2023年	9月6日	12月6日	2024年
河川	6月7日			3月7日

3 結果と考察

N-DPSの調査結果を表8に示す。海域では6月と3月が比較的高かった。河川では9月が低く、3月の値が特に高かった。また、水環境中のPNEC (440ng/L) を上回った地点はなかった。

表8 N-DPS の調査結果 [ng/L]

調査地点	2023 年			2024 年
	6 月	9 月	12 月	3 月
① 京浜運河千鳥町	<2.5	<2.5	<2.5	6.2
② 京浜運河扇町	7.5	<2.5	<2.5	2.4
③ 扇島沖	6.6	<2.5	<2.5	3.6
④ 三沢川・一の橋	<2.5	2.7	12	44
⑤ 二ヶ領本川・堰前橋	16	4.5	19	110
⑥ 平瀬川・平瀬橋	9.4	<2.5	4.3	63
⑦ 麻生川・耕地橋	9.9	3.4	9.3	15
⑧ 矢上川・日吉橋	12	<2.5	4.7	100
⑨ 二ヶ領用水・今井仲橋	9.8	3.2	4.1	110
⑩ 五反田川・追分橋	13	5.5	15	22
⑪ 真福寺川・水車橋前	3.5	<2.5	<2.5	10

分析検出下限(MDL)2.5、装置検出下限(MQL)0.20

3.1 生態リスク評価

N-DPS には、水環境中の PNEC が設定されている。⁴⁾

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、表 9 のように生態リスクに関する判定が行われる⁵⁾。

表9 生態リスク判定

判定	評価の分類	
A	$1 \leq \text{PEC/PNEC}$	詳細な評価を行う候補と考えられる。
B	$0.1 \leq \text{PEC/PNEC} < 1$	情報収集に努める必要があると考えられる。
C	$\text{PEC/PNEC} < 0.1$	現時点では作業は必要ないと考えられる。

N-DPS について、PEC の代わりに実測濃度（以下、EC）を使用して EC/PNEC を算出し、生態リスクの判定を行った。EC/PNEC とその生態リスク判定結果を表 10 に示す。

三沢川や二ヶ領用水・今井仲橋・平瀬川・矢上川など測定地点の半数近くにおいて、EC/PNEC が 0.1～0.44 と、0.1 を上回ったことから、生態リスクの判定は、「B」となり、「情報収集に努める必要があると考えられる」物質であると評価された。

表10 EC/PNEC 最大値と生態リスク判定結果

調査地点	EC/PNEC	判定結果
① 京浜運河千鳥町	<0.1	C
② 京浜運河扇町	<0.1	C
③ 扇島沖	<0.1	C
④ 三沢川・一の橋	0.1	B
⑤ 二ヶ領本川・堰前橋	0.25	B
⑥ 平瀬川・平瀬橋	0.14	B

⑦ 麻生川・耕地橋	<0.1	C
⑧ 矢上川・日吉橋	0.23	B
⑨ 二ヶ領用水・今井仲橋	0.25	B
⑩ 五反田川・追分橋	<0.1	C
⑪ 真福寺川・水車橋前	<0.1	C
PNEC ⁴⁾	440	-

4 まとめ

既存の分析方法を基に分析法の改良と検証を行い、PNEC の 1/10 以下の濃度を検出下限値とすることができた。

水質試料は河川で観測される地点があったが、全て PNEC を下回っていた。しかし測定地点の半数近くで生態リスク評価結果が B であるため、今後も情報収集に努めていきたい。

文献

- 1) 環境省大臣官房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 30 年度）N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ステアールアミド（別名：N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]オクタデカンアミド）の分析法（LC/MS/MS）（水質・底質）
<https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2021/adoc2021-1-0132.pdf>
- 2) 平成 30 年度 化学物質と環境 化学物質分析法開発調査報告書 令和 2 年 1 月 環境省大臣官房 環境保健部環境安全課 一般財団法人三重県環境保全事業団 P392～432 https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2018/adoc2018_v2.pdf
- 3) 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（令和 2 年度版）
https://www.env.go.jp/chemi/mat_tebikir02.pdf
- 4) 環境省：優先評価化学物質のリスク評価（一次）生態影響に係る評価Ⅱ 有害性情報の詳細資料（案）
https://www.meti.go.jp/shingikai/kagakubusshitsu/anken_taisaku/pdf/h30_04_01_02_03.pdf
- 5) 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン（令和元年 11 月版）
<https://www.env.go.jp/content/900501350.pdf>