

川崎市内の地下水及び公共用水域における塩化メチル 及びアクリル酸メチルの実態調査

Investigation of Chloromethane and Methyl acrylate in Environmental Water in Kawasaki City

千田 千代子 Chiyoko CHIDA
井上 法和 Norikazu INOUE
千室 麻由子 Mayuko CHIMURO
高橋 篤 Atushi TAKAHASHI

要 旨

「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」の第一種指定化学物質並びに水質汚濁に係る要調査項目に選定されている塩化メチル及びアクリル酸メチルについて、市内の地下水及び公共用水域における汚染状況を把握するため実態調査を行った。これらの物質は川崎市における化学物質排出移動量届出制度に基づく届出データにおいて水域への排出量が多いことから、今回水環境への影響を調査した。調査地点は、地下水 43 地点、河川 4 地点及び海域 3 地点とし、地下水及び河川については水質試料のみ、海域については水質及び底質試料を調査対象とした。この結果、水質試料では、地下水 43 地点、河川 4 地点及び海域 3 地点において塩化メチル及びアクリル酸メチルともに検出されなかった。また、底質試料でも海域 3 地点において検出されなかった。このことから、塩化メチル及びアクリル酸メチルは水環境への影響がないことが確認された。

キーワード：塩化メチル、アクリル酸メチル、P・T-GC/MS 分析、地下水、公共用水域

Key words : chloromethane, methyl acrylate, P・T-GC/MS analysis, groundwater, public water area

1 はじめに

塩化メチル及びアクリル酸メチルは「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」化学物質管理把握促進法（以下、化管法という。）の第一種指定化学物質に指定されている^{1), 2)}。また、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質並びに毒性情報等の収集、水環境中の存在状況や実態調査等を通じて新たな知見の収集に努めるべき水質汚濁に係る要調査項目として選定されている。

塩化メチルは、医薬品、農薬、有機合成、有機合成用各種メチル化剤、不燃性フィルム等に広く用いられ、そのほとんどが大気環境中に排出され、公共用水域にもわずかながら排出されている。また、アクリル酸メチルは、アクリル繊維、繊維加工、塗料、接着剤等に用いられ、多くは大気環境中に排出されているが公共用水域にも排出されている。しかし、これらの物質の水環境における調査報告は少ない。

川崎市において、これらの物質は化学物質排出移動量届出制度（以下、PRTR 制度という。）に基づく届出データ結果から公共用水域への排出量も多く、水環境への影響が懸念され、汚染状況の把握が必要となっている。このことから、塩化メチル及びアクリル酸メチルについてページ・トラップ-質量分析計（以下、P・T-GC/MS という。）による分析法を検討し、市域の地下水及び公共用水域について調査を行ったので報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象とした物質は、塩化メチル及びアクリル酸メチルの 2 物質である。これらの物質の物理的・化学的性状及び用途等^{1), 2) 3)} について表 1 に示す。

2.2 調査地点及び調査媒体

地下水については川崎市域の北部を中心とした井戸 43 地点を、公共用水域については海域 3 地点及び河川 4 地点を調査した。公共用水域の調査地点を図 1 に示す。また、地下水及び河川については水質試料のみ、海域については水質及び底質試料を調査対象とした。



図 1 公共用水域の調査地点

2.3 調査期間

地下水は「平成 18 年度川崎市地下水調査事業」に併せて 2006 年 10 月 16 日から 11 月 2 日に採取した。また、海域の試料は 2006 年 8 月 21 日に、河川水は 2006 年 10 月 10 日に採取した。

表1 調査物質の物理的・化学的性状及び用途

物質名		塩化メチル	アクリル酸メチル
CAS番号		74-87-3	96-33-3
化学物質把握管理促進法(化管法)		第一種指定化学物質 第二種監視化学物質	第一種指定化学物質
化審法			
分子式		CH ₃ Cl	C ₄ H ₆ O ₂
分子量		50.49	86.09
物理的 化学的 性状	性状	無色のエーテル様芳香、気体	無色の揮発性気体、不快臭、催涙性あり
	融点	-97.7°C、-97°C	-76.5°C
	沸点	-24°C、-23.7°C	80.7°C、80.2°C
	比重	0.911g/cm ³ (25°C)	0.9535g/cm ³ (25°C)
	蒸気圧	4300mmHg(=5.73×10 ⁵ Pa)(25°C) 5atm(=5.1×10 ⁵ Pa)(20°C) 6.7atm(=6.8×10 ⁵ Pa)(30°C)	86.0mmHg(=1.15×10 ⁴ Pa)(25°C)
	分配係数(1-オクタノール/水)(logKow)	0.91	0.80
水溶性(水溶解度)		5.320g/L(25°C)、7.250g/L(20°C) 4.579g/L(20°C)	60g/L(20°C)、49.4g/L(25°C)
用途		医薬品、農薬、発泡剤、不燃性フィルム、有機合成(ブチルゴム等)、有機合成用各種メチル化剤、抽出剤等、	アクリル繊維、繊維加工、塗料、接着剤、皮革加工
生産量		175,000t(2006年)	200,000t(2002年 アクリル酸エステルとして)

2.4 試料採取及び保存方法

水質試料の採取については、AQUAAuto70 オートサンプラー用バイアル瓶に静かに採取し気泡が入らないように密栓し冷暗状態で持ち帰った。速やかにサロゲート物質を添加し分析を行うが、直ちに分析できないときは冷暗所で保存した。また、底質試料については、エクスマンバージ採泥器で底泥表層を採取し、小石、貝殻などの固形物が含まないように速やかに100mL デュラン瓶に移し入れ、空隙が残らないように直ちに密栓し冷暗状態で持ち帰った。

2.5 分析方法

塩化メチルの分析は平成11年度要調査項目等調査マニュアル⁴⁾に、アクリル酸メチルの分析は平成12年度要調査項目等調査マニュアル⁵⁾に準拠して行った。

標準試薬等は、塩化メチル標準溶液がスペルコ製、塩化メチル-d₃(揮発性有機物質測定用サロゲート物質混合標準溶液II)が林純薬工業製、アクリル酸メチルがジーエルサイエンス製、アクリル酸メチル-d₆がCDN製、フルオロベンゼン(内標準液)がスペルコ製を用いた。これらの標準原液は、揮発しないように冷却しながらメタノール(関東化学製水質試験用)で適宜希釈し調整した。標準調整用の水は、超純水(Milli-Q)及びvolvic(ミネラルウォーター)を用いた。

塩化メチル分析における水質試料については、バイアル瓶に採取した水質試料にサロゲート物質として塩化メチル-d₃10mg/Lを4.4μLを添加し冷暗所で保存した。このサロゲート物質を添加した水質試料5mLをパージ管に入れ、内標準としてフルオロベンゼンを試料濃度換算値1.0μg/Lとなるように5ng添加し、クライオフォーカスを用いたP・T-GC/MSで分析した。

また、底質試料20gを遠心管に採り、3000rpmで20分間遠心分離し上澄みは捨てる。サロゲート物質の塩化メチル-d₃を添加し、メタノール10mLを添加し超音波抽出を行う。メタノール層をメスフラスコに入れ、同様の操作を繰り返す。メタノール層を20mLに定容して試料液と

する。これらの操作過程で揮散しないように、氷浴やメタノールドライアイス層などで冷却しながら行った。水9.8mLに対して試料液0.2mLの割合となるように試料液を調整し、内標準液の添加しクライオフォーカスを用いたP・T-GC/MSで分析した。

塩化メチルについて水質試料及び底質試料の分析フローチャートを図2、3に示す。また、アクリル酸メチル分析についても、サロゲート物質としてアクリル酸メチル-d₆を用いて、塩化メチルの分析とはほぼ同様に行った。

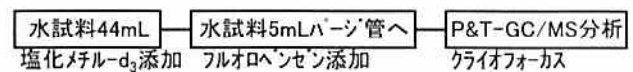


図2 水質試料の分析フローチャート



図3 底質試料の分析フローチャート

3 結果及び考察

3.1 塩化メチルの分析結果

塩化メチルとアクリル酸メチルの分析は、その物性やピーク検出感度等を考慮してそれぞれ個別分析とした。

塩化メチルのP・T-GC/MS分析条件を表2に示す。トラップ管は塩化ビニルモノマー分析時に用いているVOCARB3000とした。

塩化メチル分析では、分析ライン由来と考えられるブランクピークが確認されたが、ピーク形状は安定し、標準試料0.03~1.0μg/Lまで良好な直線性を示す検量線が得られた。低濃度及び高濃度の検量線を図4に示す。また、標準試料0mg/L、0.03mg/L及び河川水のクロマトグラムを図5に示す。添加回収試験では、地下水、河川水及び海水における回収率は約80~120%であった。

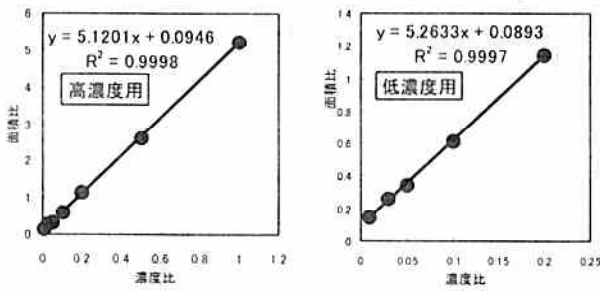


図4 塩化メチルの検量線

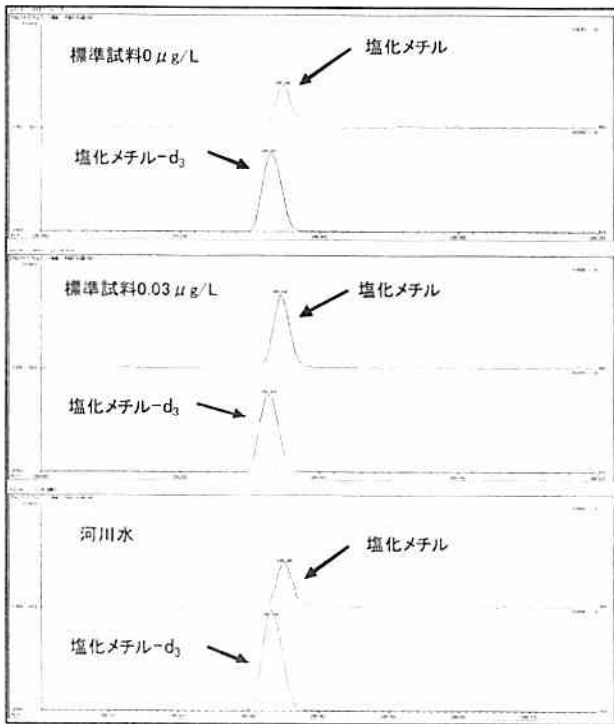


図5 塩化メチルのクロマトグラム

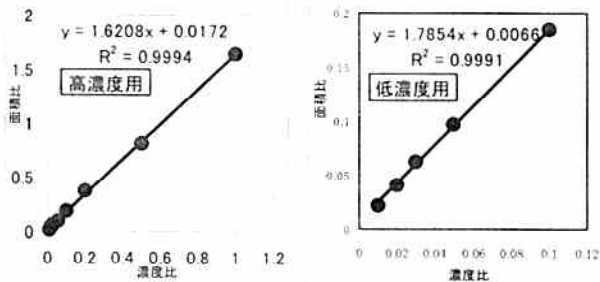


図6 アクリル酸メチルの検量線

表2 塩化メチル及びアクリル酸メチルの分析条件

バージ・トラップ装置	バージ・トラップ: Tekmer AQUA PT 5000J オートサンフラー: AQUAauto 70
トラップ管: Tekmer Purge Trap K (VOCARB 3000)	
バージ時間(min): 6	ドライバージ(min): 5
MCSライン温度(°C): 40	クライオフォーガス温度(°C): -150
デソープ温度(°C): 210	デソープ時間(min): 6
注入温度(°C): 220	注入時間(min): 3
GC-MS装置	GC: Agilent 6890 MS: JEOL JMS-Q1000GC
使用カラム	Aquatic-2 (25% Diphenyl 75% Dimethylpolysiloxane, 60m × 0.25mm φ × 1.4 μm)
カラム槽温度(°C):	塩化メチル測定の上昇条件 35°C (10min) → 10°C/min → 240°C (2min) アクリル酸メチル測定の上昇条件 40°C (3min) → 5°C/min → 145°C (0min) → 10°C/min → 200°C (1min) → 20°C/min → 240°C (0min)
インターフェイス温度(°C): 230	イオン源温度(°C): 220
イオン化電圧(eV): 70	イオン化電流(μA):
イオン化法: EI	50(塩化メチル)
検出モード: SIM	100(アクリル酸メチル)
塩化メチル 測定イオン	塩化メチル (50, 52) 塩化メチル-d ₃ (53, 55) フルオロベンゼン (96)
アクリル酸メチル 測定イオン	アクリル酸メチル (55, 85) アクリル酸メチル-d ₆ (58, 64, 90) フルオロベンゼン (96)

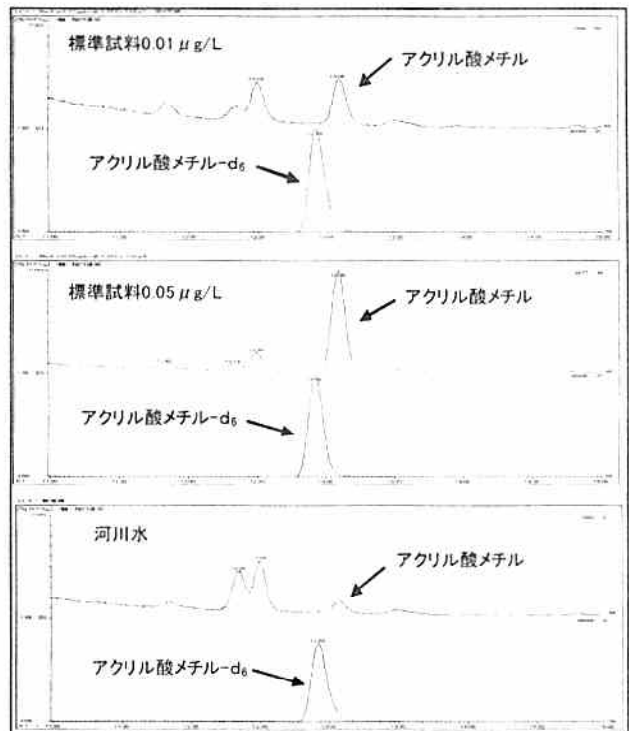


図7 アクリル酸メチルのクロマトグラム

底質試料分析において内標準でサロゲートの回収を確認すると回収率が低くばらつきがみられた。塩化メチルは沸点が-24°Cと低く常温では気体であるため、底質試料の操作過程において揮散しやすいことが影響していると思われる、抽出操作について新たに検討していく必要がある。

3.2 アクリル酸メチルの分析結果

アクリル酸メチルのP-T-GC/MSの分析条件を表2に示す。トラップ管は塩化メチルと同様に VOCARB3000 を用いた。さらに、底質試料については AQUATRAP-2 を用いた検討も行った。

水質試料において、アクリル酸メチルはピーク形状も安定し、標準試料0.01~1.0 μg/L まで良好な直線性を示

表3 水質試料分析結果

物質名	調査水域	検出下限値($\mu\text{g/L}$)	検体数	結果($\mu\text{g/L}$)	検出数/検体数
塩化メチル	地下水	0.01	43	<0.01	0/43
	河川	0.01	4	<0.01	0/4
	海域	0.01	3	<0.01	0/3
アクリル酸メチル	地下水	0.01	43	<0.01	0/43
	河川	0.01	4	<0.01	0/4
	海域	0.01	3	<0.01	0/3

表4 底質試料分析結果

物質名	調査水域	検出下限値($\mu\text{g/kg}$)	検体数	結果($\mu\text{g/kg}$)	検出数/検体数
塩化メチル	海域	1	3	<1	0/3
アクリル酸メチル	海域	1	3	<1	0/3

表5 水質試料における存在状況(全国の調査結果)

物質名	調査水域及び媒体	検出下限値($\mu\text{g/L}$)	検出範囲($\mu\text{g/L}$)	検出数/検体数	調査年
塩化メチル	地下水	0.01	<0.01	0/23	2000
	公共用水域・淡水	0.01	<0.01~0.15	11/130	1999~2000
	公共用水域・海水	0.01	<0.01~0.02	7/17	2000
アクリル酸メチル	地下水	—	—	—	—
	公共用水域・淡水	0.01	<0.01~0.01	1/65	2001
		0.6~50	<0.6、<50	0/8	1980
	公共用水域・海水	0.01	<0.01	0/11	2001
		0.6~1	<0.01~0.15	0/3	1980

す検量線が得られた。標準試料0.01~0.1 $\mu\text{g/L}$ までの検量線と1.0 $\mu\text{g/L}$ の検量線を図6に示す。また、標準試料0.01 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 及び河川水のクロマトグラムを図7に示す。添加回収試験では、地下水、河川水及び海水における回収は約90~130%であった。また、底質試料において、内標準でサロゲートの回収を確認すると回収率が低く、また、ピーク保持時間が遅くなりピーク幅が広がり形状も安定せず、夾雑成分の影響が考えられた。そこでトラップ管として AQUATRAP-2 を用いて底質試料を分析したところピーク形状が安定し良好となった。今後、抽出操作及びトラップ管の検討を行い、底質試料における分析を確立したいと考えている。

3.3 地下水及び公共用水域における調査結果

川崎市内の地下水及び公共用水域における塩化メチル及びアクリル酸メチルの調査結果を表4に示す。また、水質試料における全国の調査結果を表5に示す^{1), 2)}。

水質試料において、市内地下水43地点、河川4地点及び海域3地点において塩化メチル、アクリル酸メチルともに検出下限値0.01 $\mu\text{g/L}$ を下回り不検出であった。また、底質3地点においても検出下限値1 $\mu\text{g/kg}$ を下回り不検出となった。塩化メチルは非常に揮発しやすく、ほとんどが大気中に放出され、水環境に残留しないと考えられた。また、アクリル酸メチルについても、地下水及び公共用水域に残留することは少ないと考えられた。

このことから、本調査において塩化メチル及びアクリル酸メチルは水環境への影響はないと考えられた。しかし、表5に示した全国調査において公共用水域の淡水から塩化メチルが検出されているため、さらに調査を継続

し確認することが必要である。また、川崎市におけるPRTR届出データから、塩化メチル及びアクリル酸メチルは川崎市の臨海部の水域へ排出されており、今回の調査において調査地点の少ないことから引き続き監視していく必要があると考えられた。

4 まとめ

P-T-GC/MSによる塩化メチル及びアクリル酸メチルの分析は、水質試料において良好な結果であった。しかし、底質試料においては問題点も多く、抽出法及び新たなトラップ管等の検討を行いたいと考えている。

川崎市の地下水及び公共用水域において塩化メチル及びアクリル酸メチルは検出されず問題となる汚染は確認されなかった。今後もPRTR関連物質を含めた化学物質について実態調査を行い、その汚染状況を把握していきたいと考えている。

5 参考文献

- 1) 環境省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3巻 223~241(2004)
- 2) 環境省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 462~469(2004)
- 3) 化学工業日報社(2003)：14303の化学商品
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(1999)
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(2000)