

川崎市内の河川及び海域におけるアクリル酸及び N,N-ジメチルホルムアミドの環境実態調査

Investigation of Acrylic acid and N,N-Dimethylformamide
concentrations of environmental waters and sea sediments in Kawasaki City

松山 明 Akira MATSUYAMA
山本 美穂 Miho YAMAMOTO
千田 千代子 Chiyoko CHIDA

PRTRの対象物質であり、本市における公共用水域への届出排出量があるものの、環境実態調査を行っていないN,N-ジメチルホルムアミドについて、市域の河川及び海域中の存在状況を把握するために実態調査を行った。また、環境省からの受託事業である「平成19年度化学物質環境実態調査」において、多摩川河口先及び川崎港の2地点で実態調査を行い、多摩川河口先にて検出されたアクリル酸についても、より広域での濃度分布を把握するため実態調査を行った。分析は固相抽出ーガスクロマトグラフ質量分析法で行った。

調査の結果、アクリル酸は、河川水及び海水において広範囲で検出された。検出率は、河川では68%、海域では64%であり、その検出濃度範囲は、河川水では $0.06 \sim 0.38 \mu\text{g/L}$ 、海水では $0.06 \sim 0.15 \mu\text{g/L}$ であった。また、N,N-ジメチルホルムアミドは、河川水及び海域の底質で検出下限値以下であったが、海水においては、すべての調査地点で検出され、検出濃度範囲は $0.061 \sim 2.1 \mu\text{g/L}$ であった。しかし、両物質とも検出された濃度は、環境中の水生生物に対するPNEC(予測無影響濃度)と比較すると十分低く、水生生物への影響は少ないと考えられる。

キーワード：アクリル酸、N,N-ジメチルホルムアミド、GC/MS、水質、底質

Key words : acrylic acid , N,N-Dimethylformamide, GC/MS, Water, Sediment

1 はじめに

1999年7月に「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」(化管法)が公布された。これによりPRTRの対象事業者は、自ら把握した前年度分の排出量・移動量について都道府県を経由して国に届出を行うことになっている。これに基づき、川崎市内の公共用水域への排出実態がある物質について環境中の濃度を把握するため、本市では毎年実態調査を行っている。本年度も、本市における公共用水域への届出排出量はあるものの環境実態調査を行っていないN,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFという。)について、市域の河川及び海域中の存在状況を把握するために実態調査を行った。

また、本市の公共用水域への届出排出量はないものの、環境省からの受託事業である「平成19年度化学物質環境実態調査」において、多摩川河口先及び川崎港

の2地点のうち、多摩川河口先で検出されたアクリル酸についても、より広域での濃度分布を把握するため実態調査を行った。本報では、この2物質について実態調査を行った結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質は、アクリル酸及びDMFの水質試料とDMFの底質試料である。これらの物質の本市におけるPRTRの集計結果(平成19年度)を表1に、物理的・化学的性状及び用途等^{1) 2) 3) 4)}について表2に示す。

2.2 調査地点及び採取年月日

調査地点は、図1に示す市内河川9地点及び海域14地点とした。河川の水質試料は、平成20年10月21日に採取した。また、アクリル酸の海域の水質試料、DMFの底質試料は平成20年9月8日、DMFの海域の水質試料は12月8日に採取した。

表1 川崎市におけるアクリル酸及びDMFのPRTRの集計結果(平成19年度)

| 対象物質 | 届出件数 | 排出量 | | | | | 移動量 | | | 排出量 移動量合計 |
|-------|------|-----|-------|----|----|-----|-------|-----|-------|--------------|
| | | 大気 | 公共用水域 | 土壌 | 埋立 | 合計 | 廃棄物 | 下水道 | 合計 | |
| | | | | | | | | | | |
| アクリル酸 | 5 | 70 | 0 | 0 | 0 | 70 | 0 | 0 | 0 | 70 |
| DMF | 4 | 101 | 480 | 0 | 0 | 581 | 10840 | 0 | 10840 | 11421 |

表2 アクリル酸及びDMFの物理的・化学的性状及び用途等

| 物質名 | アクリル酸 | N,N-ジメチルホルムアミド |
|--------|--|----------------------------------|
| CAS番号 | 79-10-7 | 68-12-2 |
| 分子式 | C ₃ H ₄ O ₂ | C ₃ H ₇ NO |
| 分子量 | 72.06 | 73.1 |
| 構造式 | <chem>C=CC(=O)O</chem> | <chem>CN(C)C=O</chem> |
| 融点 | 14°C | -61°C |
| 沸点 | 141°C | 153°C |
| 比重 | 1.0511g/cm ³ (20°C) | 0.9445(25°C) |
| 蒸気圧 | 533Pa(25°C) | 360Pa(20°C) |
| 分配係数 | log Kow = 0.35 | log Kow = -1.01(測定値)、-0.93(推定値) |
| 土壌吸着係数 | Koc = 43 | Koc = 7(推定値) |
| 用途 | 中間物、有機化学製品用(接着剤、合成樹脂、洗剤等、その他)、その他製品用(凝集剤) | 人工皮革、有機合成用溶媒、触媒、ガス吸収剤等 |



図1 調査地点

2.3 試料採取及び保存方法

水質試料は、ステンレスバケツを用いて表層水を採取し、冷蔵保存したものを分析試料とした。底質試料については、エクマンバージ採泥器を用いて底質表層の泥を採取し、ガラス容器に入れて密栓して、直ちに冷暗所に保存した。

2.4 分析方法

2.4.1 アクリル酸

アクリル酸の分析は、平成18年度化学物質分析法開発調査報告書⁵⁾に準拠して行った。分析フローチャートを図2に、GC/MSの条件を表3に示す。

試料100mLを200mLビーカーにとり、アクリル酸-d4 100μg/mLを100μL添加した。次に1N塩酸を用いて

試料液をpH1に調整し、固相カートリッジカラム Carboxen 1000 (スペルコ製)に通水した。アセトン15mLで溶出させた後、緩やかに窒素を吹き付け1mLまで濃縮した。濃縮液に炭酸カリウム30mgとペンタフルオロベンジルブロミド(PFBB)溶液を0.2mL加えた後、80°Cで30分間反応させた。室温に戻した後、ヘキササン1mLを正確に加え、1μg/mLの内標準溶液(ナフタレン-d8)を50μL添加し、超純水7mLを加えて浸とうした。静置後、パスツールピペットでヘキササン層を分取し、GC/MSで測定した。GC/MS分析により得られたクロマトグラムのピーク面積とサロゲート物質のピーク面積の比から作成した検量線によって定量値を求めた。

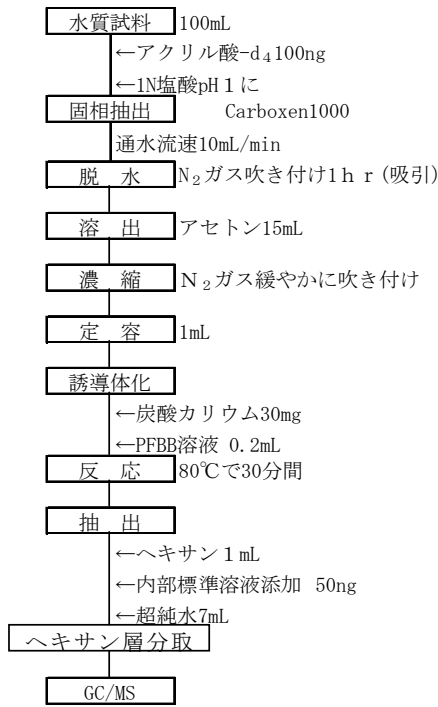


図2 アクリル酸分析フローチャート

表3 アクリル酸のGC/MSの条件

| 項目 | 条件 |
|------------|---|
| GC/MS機器 | GC: Agilent 6890 / MS: JEOL AutomassSUN |
| カラム | J&W DB-5MS (30m × 0.25mm φ × 0.25 μm) |
| カラム槽温度 | 60°C (1min) → 5°C/min → 130°C → 25°C/min → 290 |
| 注入口温度 | 280°C |
| 注入法 | スプリットレス (パージオンタイム1min) |
| 注入量 | 2 μL |
| キャリアガス | ヘリウム |
| インターフェース温度 | 250°C |
| イオン源温度 | 230°C |
| イオン化電圧 | 70eV |
| イオン化法 | EI |
| 検出法 | SIM |
| モニターイオン | アクリル酸-PFBB誘導体 m/z 252 253 アクリル酸-d4-PFBB誘導体 m/z 255 ナフタレン-d8 m/z 136 |

2.4.2 DMF

DMFの分析法は、平成9年度化学物質分析法開発調査報告書⁶⁾に準拠して行った。分析フローチャートを図3に、GC/MSの条件を表4に示す。

水質の分析は、試料500mLにDMF-d7 1 μgを添加し、固相カートリッジ Sep-Pak C18 (Waters 製) 1個及びAC-2 (Waters 製) 2個を連結して10mL/minで通水させた。AC-2を水10mLで洗浄、脱水後、バックフラッシュ法によりメタノール3mLで溶出した。この溶出液に窒素ガスを吹き付けて0.5mLに濃縮後、酢酸エチル4.5mLを加え、無水硫酸ナトリウムで脱水した。得られた溶液に再度窒素ガスを吹き付け1mLまで濃縮し、GC/MSで測定した。GC/MS分析により得られたクロマトグラムピーク面積とサロゲート物質のピーク面積の比から作成した検量線によって定量値を求めた。

底質の分析は、試料20g(湿泥)にDMF-d7 1 μgを添加したものを50mL共栓付遠心管にとり、水30mLを加え15分間超音波抽出を行った。2500rpmで5分間遠心

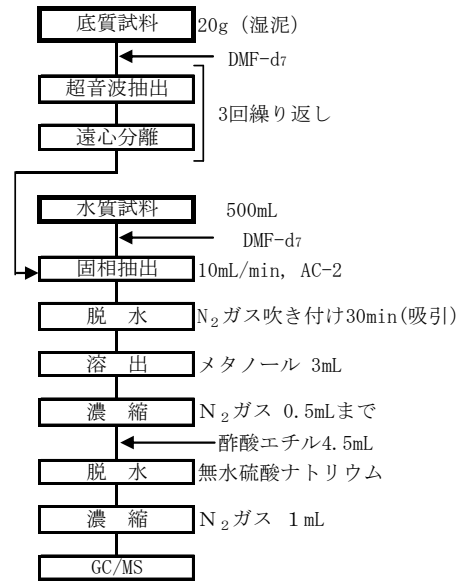


図3 DMF分析のフローチャート

表4 DMFのGC/MSの条件

| 項目 | 条件 |
|------------|---|
| GC/MS機器 | GC: Agilent 6890 / MS: Agilent 5973 |
| カラム | J&W DB-WAXETR (60m × 0.32mm φ × 1.0 μm) |
| カラム槽温度 | 35°C (4min) → 10°C/min → 130°C (5min) → 25°C/min → 240°C (5min) |
| 注入口温度 | 280°C |
| 注入法 | スプリットレス (パージオンタイム1min) |
| カラムヘッド圧 | 0.9psi (0.5min) → 99psi/min → 10psi (1min) → 99psi → 99psi/min → 7psi (0min) → 0.5psi/min → 27psi |
| 注入量 | 1 μL |
| キャリアガス | ヘリウム |
| インターフェース温度 | 250°C |
| イオン源温度 | 230°C |
| イオン化電圧 | 70eV |
| イオン化法 | EI |
| 検出法 | SIM |
| モニターイオン | DMF m/z 73 44 DMF-d7 m/z 80 |

分離を行い、水層を分取した。抽出操作は3回繰り返して行い、水層を合わせ、Sep-Pak C18及びAC-2(1個)に通水した。以下、水質試料と同様の操作を行った。

3. 結果及び考察

3.1 アクリル酸の調査結果

川崎市内の河川及び海域におけるアクリルの調査結果を表5に示す。また、川崎市におけるアクリル酸の存在状況を表6に示す。

アクリル酸は、河川及び海域の水質について、広範囲で検出された。検出率は、河川では68%、海域では64%で、濃度範囲は、河川では0.06~0.38 μg/L、海域では0.06~0.15 μg/Lであり、全体的に河川の方が高い傾向がみられた。しかし、検出された濃度は、環境中の水生生物に対するPNEC(予測無影響濃度)0.038mg/L⁷⁾と比較すると、十分低く水生生物への影響は少ないと考えられる。

PRTR届出データによるとアクリル酸は市内の公共用水域への排出はない。しかし、平成19年度化学物質環境実態調査では多摩川河口先において、また、今回

の調査においても広範囲で検出された。この理由として、大気中に排出されたアクリル酸からの移動、届出外からの排出、環境中での生成等が考えられる。アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等は加水分解によって、アクリル酸を生成する。平成19年度の川崎市のPRTRの届出データによると、アクリル酸エチルは水域への排出はないが、アクリル酸メチルは4,400kg/年が市内の公共用水域へ排出されている。アクリル酸が検出された要因の1つとしてアクリル酸メチルの加水分解である可能性が考えられる。本調査では、検出された原因の解明には至らなかったが、今後、再調査を行うかを含め検討が必要である。

3.2 DMFの調査結果

川崎市内の河川及び海域におけるDMFの調査結果を表7に示す。また、川崎市におけるDMFの存在状況を表8に示す。

本調査において、DMFは、河川の水質及び海域の底質については、検出下限値未満であり、河川の水質及び海域の底質については、DMFの現時点での汚染は無いものと考えられた。一方、海域の水質については、すべての調査地点で検出され、濃度範囲は0.061~2.1 µg/Lであった。濃度が高かったのは夜光運河先(地点③)であり、他地点よりも高濃度であったことから、夜光運河近辺にDMFの発生源があることが推察された。しかし、検出された濃度は、環境中の水生生物に対す

るPNEC(予測無影響濃度)71mg/L⁷⁾と比較すると、十分低く水生生物への影響は少ないと考えられる。

水域に放出されたDMFは、底質、生物相や大気に移動することはほとんどなく、主たる分解過程は生物分解である⁸⁾と考えられるが、浮島沖、東扇島沖、扇島沖付近まで広範囲に分布されていることが確認された。海域の底質の調査では、全地点において不検出であったのは、土壌吸着係数Kowが7(推定値)と小さく、水中の懸濁物及び底質には吸着され難いためと考えられる。

3.3 全国調査との比較

環境省による化学物質環境実態調査による全国調査のアクリル酸及びDMFの結果を表9に示す。

本調査では、アクリル酸の河川水及び海水の検出濃度は<0.06~0.38 µg/Lであり全国調査の水質の結果の<0.1~2.6 µg/Lと比べるとやや低い値であった。

DMFは、本調査では河川水では不検出であったが、海水では全地点で検出され、濃度範囲は0.061~2.1 µg/Lであった。全国調査の水質の結果<0.026~1.5 µg/L(2005年)と比べると同程度の濃度範囲であった。また、DMFの底質においては、全国調査では検出されているが、本調査では不検出であった。本市において現時点ではDMFによる底質の汚染はないものと考えられる。

表5 アクリル酸の調査結果

| 地点 No. | 調査地点 | 水質試料 (µg/L) | 地点 No. | 調査地点 | 水質試料 (µg/L) |
|--------|---------|-------------|--------|------------|-------------|
| 1 | 末広運河先 | 0.09 | 13 | 扇島沖 | <0.06 |
| 2 | 大師運河先 | 0.09 | 14 | 多摩川河口先 | <0.06 |
| 3 | 夜光運河先 | 0.11 | 15 | 三沢川・一の橋 | <0.06 |
| 4 | 桜掘運河先 | 0.11 | 16 | 五反田川・追分橋 | <0.06 |
| 5 | 池上運河先 | 0.09 | 17 | 二ヶ領本川・堰前橋 | 0.19 |
| 6 | 南渡田運河先 | 0.06 | 18 | 二ヶ領用水・今井仲橋 | 0.22 |
| 7 | 浮島沖 | 0.06 | 19 | 平瀬川・平瀬橋 | <0.06 |
| 8 | 東扇島先 | 0.07 | 20 | 麻生川・耕地橋 | 0.07 |
| 9 | 川崎航路 | 0.15 | 21 | 真福寺川・水車橋前 | 0.38 |
| 10 | 京浜運河千鳥町 | <0.06 | 22 | 矢上川・日吉橋 | 0.17 |
| 11 | 東扇島防波堤西 | <0.06 | 23 | 早野川・馬取橋 | 0.08 |
| 12 | 京浜運河扇町 | <0.06 | | | |

表6 川崎市におけるアクリル酸の存在状況

| 物質名 | 調査水域 | 媒体 | 検出下限値 | 濃度範囲 | 検出数/検体数 | 検出率 |
|-------|------|----|-----------|-----------------|---------|-----|
| アクリル酸 | 河川 | 水質 | 0.06 µg/L | <0.06~0.38 µg/L | 6/9 | 68% |
| | 海域 | | 0.06 µg/L | <0.06~0.15 µg/L | 9/14 | 64% |

表7 DMFの調査結果

| 地点 No. | 調査地点 | 水質試料 ($\mu\text{g/L}$) | 底質試料 ($\mu\text{g/g-Dry}$) | 地点 No. | 調査地点 | 水質試料 ($\mu\text{g/L}$) | 底質試料 ($\mu\text{g/g-Dry}$) |
|-----------|---------|-----------------------------|---------------------------------|-----------|------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 1 | 末広運河先 | 0.24 | <0.003 | 13 | 扇島沖 | 0.13 | <0.003 |
| 2 | 大師運河先 | 0.24 | <0.003 | 14 | 多摩川河口先 | 0.21 | <0.003 |
| 3 | 夜光運河先 | 2.1 | <0.003 | 15 | 三沢川・一の橋 | <0.026 | — |
| 4 | 桜掘運河先 | 0.14 | <0.003 | 16 | 五反田川・追分橋 | <0.026 | — |
| 5 | 池上運河先 | 0.062 | <0.003 | 17 | 二ヶ領本川・堰前橋 | <0.026 | — |
| 6 | 南渡田運河先 | 0.065 | <0.003 | 18 | 二ヶ領用水・今井仲橋 | <0.026 | — |
| 7 | 浮島沖 | 0.29 | <0.003 | 19 | 平瀬川・平瀬橋 | <0.026 | — |
| 8 | 東扇島先 | 0.23 | <0.003 | 20 | 麻生川・耕地橋 | <0.026 | — |
| 9 | 川崎航路 | 0.96 | <0.003 | 21 | 真福寺川・水車橋前 | <0.026 | — |
| 10 | 京浜運河千鳥町 | 0.38 | <0.003 | 22 | 矢上川・日吉橋 | <0.026 | — |
| 11 | 東扇島防波堤西 | 0.18 | <0.003 | 23 | 早野川・馬取橋 | <0.026 | — |
| 12 | 京浜運河扇町 | 0.070 | <0.003 | | | | |

表8 川崎市におけるDMFの存在状況

| 物質名 | 調査水域 | 媒体 | 検出下限値 | 濃度範囲 | 検出数/検体数 | 検出率 |
|-----|------|----|---------------------------|----------------------------|---------|------|
| DMF | 河川 | 水質 | 0.026 $\mu\text{g/L}$ | <0.026 $\mu\text{g/L}$ | 0/9 | 0% |
| | 海域 | 水質 | 0.026 $\mu\text{g/L}$ | 0.061~2.1 $\mu\text{g/L}$ | 14/14 | 100% |
| | 海域 | 底質 | 0.003 $\mu\text{g/g-Dry}$ | <0.003 $\mu\text{g/g-Dry}$ | 0/14 | 0% |

表9 アクリル酸及びDMFの存在状況(全国調査)

| 物質名 | 媒体 | 検出下限値 | 検出範囲 | 検出数/地点数 | 調査年 |
|-------|----|-----------------------|-----------------------------------|---------|------|
| アクリル酸 | 水質 | 0.1 $\mu\text{g/L}$ | <0.1~2.6 $\mu\text{g/L}$ | 3/10 | 2007 |
| | | 0.026 $\mu\text{g/L}$ | <0.026~1.5 $\mu\text{g/L}$ | 4/9 | 2005 |
| DMF | 水質 | 0.07 $\mu\text{g/L}$ | <0.07~0.11 $\mu\text{g/L}$ | 2/12 | 1998 |
| | | 0.1 $\mu\text{g/L}$ | <0.1~6.6 $\mu\text{g/L}$ | 7/16 | 1991 |
| | 底質 | 0.0014 | <0.0014~0.018 $\mu\text{g/g-Dry}$ | 4/8 | 2006 |
| | | 0.003 | <0.003~0.03 $\mu\text{g/g-Dry}$ | 4/12 | 1998 |

4 まとめ

PRTRの対象物質であり、本市における公共用水域への届出排出量があるものの、未調査であったDMFについて、河川及び海域における実態調査を行った。また、環境省からの受託事業である平成19年度化学物質環境実態調査において、多摩川河口先にて検出されたアクリル酸についても、より広域での濃度分布を把握するため実態調査を行った。

調査の結果、アクリル酸は、河川水及び海水において広範囲で検出された。検出率は、河川では68%、海域では64%であり、その検出濃度範囲は、河川では<0.06~0.38 $\mu\text{g/L}$ 、海域では<0.06~0.15 $\mu\text{g/L}$ であった。またDMFは、河川水及び海域の底質で検出下限値以下であったが、海水においては、すべての調査地点で検出され、検出濃度範囲は0.061~2.1 $\mu\text{g/L}$ であった。これは、全国調査と同程度の濃度範囲であった。

しかし、両物質とも検出された濃度は、環境中の水

生生物に対するPNEC(予測無影響濃度)と比較すると十分低く、水生生物への影響は少ないと考えられる。

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1巻 221~223(2002)
- 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 第3巻 448~453(2004)
- 3) 財団法人 化学物質評価研究機構：CERI 有害評価書 アクリル酸 1~2
http://www.cerij.or.jp/db/sheet/yugai/79_10_7.pdf
- 4) 財団法人 化学物質評価研究機構：CERI 有害評価書 N,N-ジメチルホルムアミド 1~2
http://www.cerij.or.jp/db/sheet/yugai/68_12_2.pdf

- 5) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境
平成18年度化学物質分析法開発調査報告書 201
～218 (2006)
- 6) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境
平成9年度化学物質分析法開発調査報告書 141～
152 (1997)
- 7) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質ファクト
シート 26, 269 (2007)
- 8) 国立医薬品食品衛生研究所 安全情報部：IPCS
UNEP//ILO//WHO 国際簡潔評価文書 N,N-ジメ
チルホルムアミド(2001) 世界保健機関 国際化
学物質安全性計画 12～13(2006)