

大気中低分子エステル類の一斉分析法及び川崎市内環境調査

The Determination of Low Molecular Weights Esters and Atmospheric Concentrations in Kawasaki City

梅田 陽子	Yoko UMEDA
小塚 義昭	Yoshiaki KOTSUKA
佐々田 丈瑠	Takeru SASADA
西村 和彦	Kazuhiko NISHIMURA
三澤 隆弘	Takahiro MISAWA
銭場 強*	Tsutomu SENBA
武川 治*	Osamu TAKEKAWA

要旨

本報告は、川崎市化学物質環境実態調査の一環として、大気中低分子エステル類の一斉分析法を開発し、市内調査を実施したものである。対象物質は、川崎市において「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」に基づく大気への排出が報告されている3物質（アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル及び酢酸2-エトキシエチル）と、その他の低分子エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸iso-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、酢酸2-メトキシエチル）の計9物質である。大気試料を固相カートリッジに捕集後、アセトンで抽出してGC/MSで分析する方法を開発し、その方法を用いて市内3地点で調査を行った。調査年度は、2007年度及び2009年度の2か年である。アクリル酸メチル及びメタクリル酸n-ブチル以外の物質が大気から検出され、濃度は数ng/m³から数百ng/m³の範囲で、調査日によって濃度が大きく異なっていた。

キーワード： GC/MS、大気、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸2-メトキシエチル

Key words : GC/MS, Atmosphere, Acrylates, Metacrylates, Etyleneglycolmonoethylesteracetate, Etyleneglycolmonomethylesteracetate

1 はじめに

現在、塗料、接着剤、プラスチック原料等として多くの低分子エステル類が生産されている。その取扱業種は、化学工業、プラスチック製品製造業、輸送用機械器具製造業など幅広く、用途も多岐にわたり、身近に多く存在する化学物質群の一つである。「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、「PRTR法」という。）で第一種指定化学物質に指定されている物質もあり、実際に川崎市で排出の届出がある物質もある。

本報告では、川崎市でPRTR法に基づく大気への排出が報告されているアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル及び酢酸2-エトキシエチルを中心に、固相カートリッジ捕集-溶媒抽出-GC/MS法による

低分子エステル類の一斉分析法を開発し、2007年度及び2009年度に、市内3地点で夏季及び冬季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

表1に対象物質の用途及び適用法令の例を、表2に物性を示した。

2.2 分析法概要

大気試料1m³を、Sep-Pak plus AC-2 cartridgeに捕集し、アセトン2mLで抽出してGC/MSで測定を行った。

2.2.1 標準溶液の調製

各標準物質をアセトンに溶解し混合希釈してそれぞれ0.1mg/mLとなるようにしたものを標準原液とする。標準原液を希釈し、1~1000ng/mLの濃度範囲で、数種類の標準溶液を調製した。

* 環境局企画指導課

表 1 対象物質の用途及び適用法令の例

	用途	適用法令
アクリル酸メチル	染料、塗料、高分子材料	大防法 ^{※1}) 有害大気汚染物質 PRTR法) 第一種指定化学物質
アクリル酸エチル	染料、塗料、溶剤、界面活性剤、高分子原料	大防法) 有害大気汚染物質 PRTR法) 第一種指定化学物質
アクリル酸ブチル	染料、塗料、溶剤、界面活性剤、高分子原料	大防法) 有害大気汚染物質 PRTR法) 第一種指定化学物質
メタクリル酸メチル	顔料、塗料、接着剤、建築材料、樹脂原料	PRTR法) 第一種指定化学物質
メタクリル酸エチル	塗料、接着剤、繊維処理剤、成形材料、歯科用材料	
メタクリル酸ブチル	潤滑油添加剤、合成樹脂、合成中間体、金属紡績・防蝕剤	PRTR法) 第一種指定化学物質
酢酸2-メトキシエチル	電子材料洗浄用溶剤、印刷インキ、塗料	PRTR法) 第一種指定化学物質
酢酸2-エトキシエチル	金属製品や家具の塗料、印刷インキの溶剤	PRTR法) 第一種指定化学物質

※1 大気汚染防止法

表 2 対象物質の物理化学的性状^{※2}

	構造式	分子量	沸点(°C)	蒸気圧(kPa)	水溶解度(g/100mL)	logPow
アクリル酸メチル	C ₄ H ₆ O ₂	86.09	80.5	9.1	6	0.8
アクリル酸エチル	C ₅ H ₈ O ₂	100.12	99	3.9	1.5	1.32
アクリル酸n-ブチル	C ₇ H ₁₂ O ₂	128.17	145~149	0.43	0.14	2.38
メタクリル酸メチル	C ₅ H ₈ O ₂	100.11	100.5	3.9	1.6	1.38
メタクリル酸エチル	C ₆ H ₁₀ O ₂	114.14	117	2	難溶	1.94
メタクリル酸iso-ブチル	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	167	記載なし	記載なし	2.66
メタクリル酸n-ブチル	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	163	0.3	0.08	2.26~3.01
酢酸2-メトキシエチル	C ₅ H ₁₀ O ₃	118.15	145	0.27	混和する	0.121
酢酸2-エトキシエチル	C ₆ H ₁₂ O ₃	132.16	156	0.27	2.3	0.24

※2 国際化学物質安全性カードより

2.2.2 捕集剤の調製

試料捕集剤はWaters社製 Sep-Pak plus AC-2 cartridgeを用いた。捕集剤をアセトン10mLでコンデューションした後、高純度窒素を通気して乾燥後、両端を専用ストッパーで密栓しアルミホイル等で遮光して、常温で保存した。二日程度保存可能である。

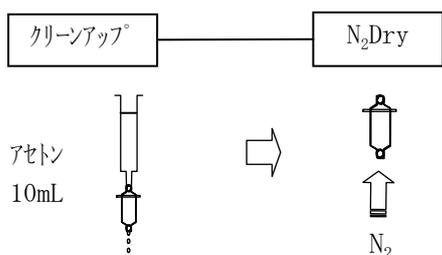


図 1 捕集剤の調製

2.2.3 試料捕集法

試料捕集管をエアサンプラーに接続してアルミホイルで遮光し、大気試料を0.7L/分程度の流速で、24時間通気して採取した。

2.2.4 試料液の調製

Sep-Pak plus AC-2 cartridgeにガラス製のシリンジを接続し、アセトン2mLでバックフラッシュ法で溶出した後、内標準としてベンゼン-d₆を加えて試料液とした。

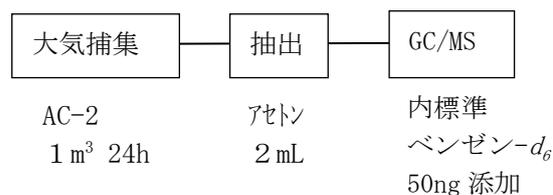


図 2 試料液の調製

2.2.5 測定方法

GC及びMS条件を表3に示す。大気サンプルは様々な夾雑成分を含むため、対象物質の分離がよいモニターイオンを選択した。図3に標準溶液のSIMクロマトグラムを示した。

表3 GC/MS条件

GC機種	Agilent Technologies社製HP5890	
カラム	Rtx624 1.8 μ m \times 0.25mm \times 60m	
昇温条件	40°C (1min) -5°C/min -170°C -20°C/min -220°C	
Inlet条件	220°C Purge Time 1分	
注入量	1 μ l	
MS機種	日本電子社製 Auto Mass II	
イオン源条件	EI+ 70eV 300 μ A 220°C	
モニターイオン	アクリル酸メチル	85, 55, 58
	アクリル酸エチル	55, 45, 73
	アクリル酸n-ブチル	73, 55, 41
	メタクリル酸メチル	100, 41, 99
	メタクリル酸エチル	99, 69, 41
	メタクリル酸iso-ブチル	69, 87, 41
	メタクリル酸n-ブチル	56, 87, 69
	酢酸2-メトキシエチル	43, 58, 45
	酢酸2-エトキシエチル	72, 59, 43
	ベンゼン-d ₆	84

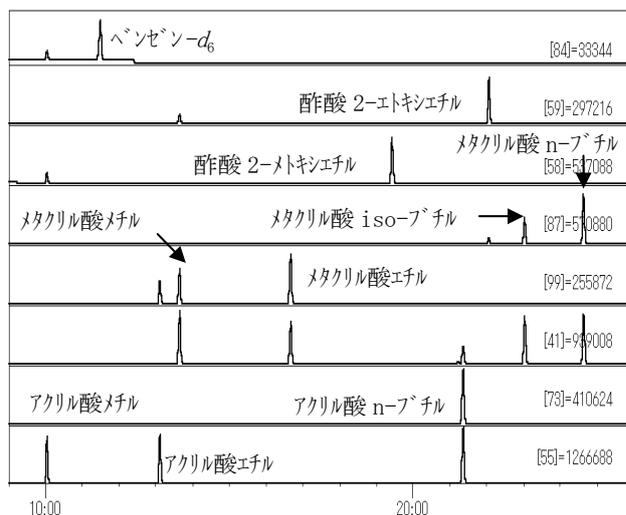


図3 対象物質のSIMクロマトグラム

2.2.6 検量線

各標準物質の混合標準溶液(1~1000ng/mL) 1 μ LをGC/MSに導入し、得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線と比較して、検量線を作成した(図4)。

2.2.7 定量

試料液及び2.2.4に従って調製した空試験液の1 μ LをGC/MSに導入し、得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線と比較して、試料液及び空試験液中の対象物質濃度を求めた。

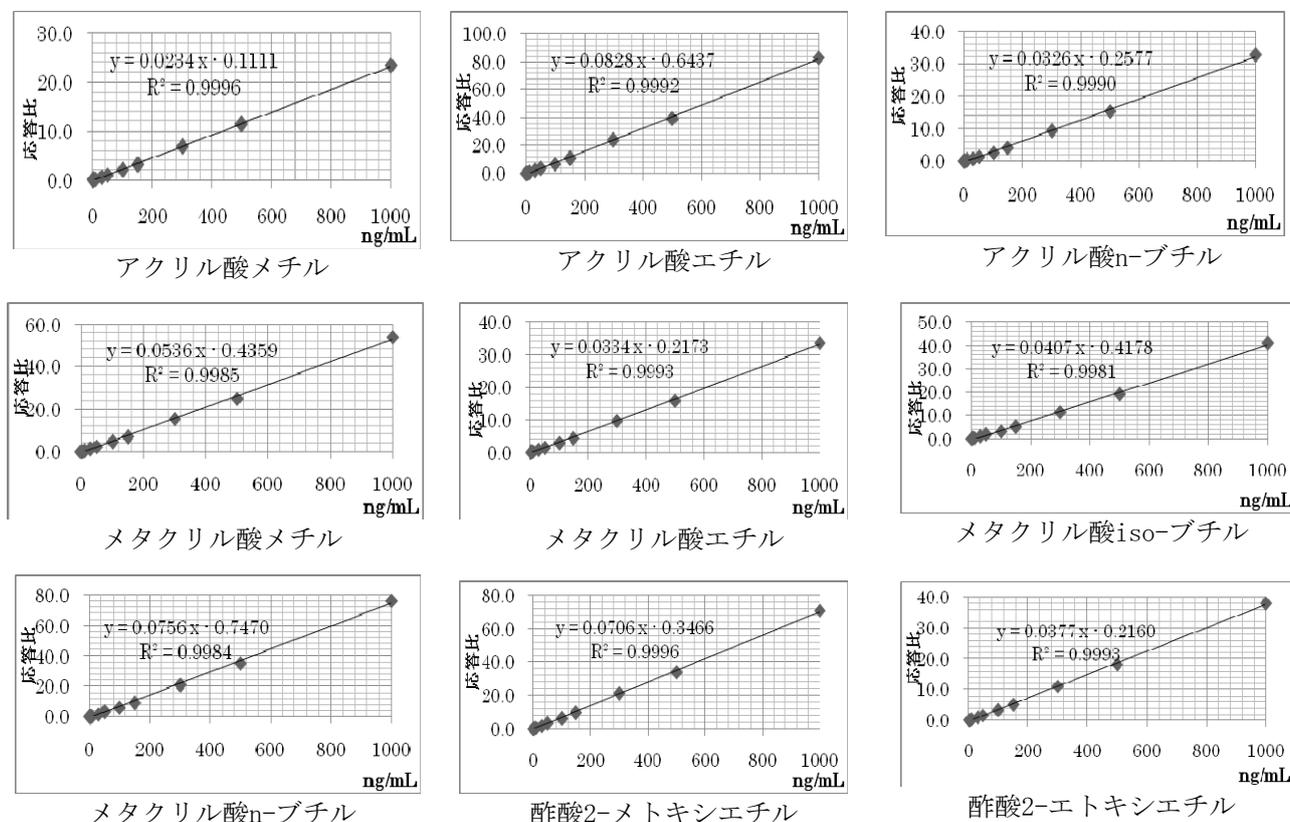


図4 対象物質の検量線

2.2.8 濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度 (ng/m³) は次式から算出した。

$$C = (W - W_b) \times L \times (101.3/P) \times (273+t) / V(273+20)$$

- C : 大気中の対象物質濃度 (ng/m³)
 W : 検量線から求めた試料液中の対象物質の濃度 (ng/mL)
 W_b : 検量線から求めた空試験液中の対象物質の濃度 (ng/mL)
 L : 調製した試料液の量 (mL)
 t : 試料採取時の平均気温 (°C)
 V : 大気捕集量 (m³)
 P : 試料採取時の平均気圧 (kPa)

2.3 分析法の検討

2.3.1 前処理法の検討

GC/MS導入時に、沸点の低いアクリル酸メチルと溶媒を分離するため、抽出溶媒にアセトンを用いた。

捕集剤として、Sep-Pak AC-2、PS-2、PS-Air、C18の各カートリッジについて検討した。対象物質100ngを添加し、環境大気を1m³通気した後、アセトンで抽出した。抽出に要する溶媒量は、AC-2、PS-2及びC18が2mL、PS-Airは6mLであった。

表4に示すとおり、AC-2では対象物質が良好に回収された。しかしPS-2及びPS-Airは、沸点の低い物質で破過と思われる回収率の低下があった。また、メタクリル酸iso-ブチル及びメタクリル酸n-ブチルでも回収率の低下が見られた。この2物質は、PS-Airを通したろ過空気で添加回収実験を行うと良好に回収されるため、大気中の夾雑物の影響で捕集中に分解するものと思われる。C18は、ほとんどの物質を回収できなかった。従って捕集剤はAC-2、抽出溶媒はアセトン2mLとした。

表4 捕集剤からの抽出率 (%)

	AC-2	PS-2	PS-Air	C18
アクリル酸メチル	89.9	0	0	0
アクリル酸エチル	97.9	9.1	14.4	0
アクリル酸n-ブチル	102	82.6	88.3	0
メタクリル酸メチル	102	23.7	36.6	0
メタクリル酸エチル	105	91.9	92.3	0
メタクリル酸iso-ブチル	101	53.7	72.1	0
メタクリル酸n-ブチル	97.2	47.4	68.9	0
酢酸2-メトキシエチル	93.9	92.6	94.1	110
酢酸2-エトキシエチル	96.6	78.6	87.4	118

2.3.2 添加回収実験

対象物質の添加量は、夾雑物の影響を考慮して

150ngとした。2.2.3と同様に24時間通気後、分析を行った。同時に対象物質無添加のカートリッジに通気し、通気中に捕集される対象物質を差し引いて添加回収率を求めた (表5)。

表5 添加回収率 (%)

	冬季 (n=5)		夏季 (n=3)	
気温 (°C) ※3	11~17°C		27~34°C	
相対湿度 (%) ※3	59~88%		45~89%	
	回収率	C. V.	回収率	C. V.
アクリル酸メチル	90.7	1.9	95.7	2.8
アクリル酸エチル	85.1	2.2	100.4	7.7
アクリル酸n-ブチル	93.5	1.1	87.2	7.8
メタクリル酸メチル	105.6	5.5	95.4	6.8
メタクリル酸エチル	89.3	1.6	101.8	1.4
メタクリル酸iso-ブチル	90.8	1.0	73.5	6.4
メタクリル酸n-ブチル	91.3	1.0	63.2	5.0
酢酸2-メトキシエチル	95.9	1.7	103.6	8.0
酢酸2-エトキシエチル	94.3	1.2	100.9	2.8

※3 川崎市公害監視センター常時監視データによる

2.3.3 精度管理データ

装置検出下限値 (以下、「IDL」という。)、分析方法の検出下限値 (以下、「MDL」という。)、定量下限値 (以下、「MQL」という。) は、環境省の化学物質環境実態調査実施の手引き (平成20年度版)¹⁾を参考に、次式により求めた。

IDLの標準偏差はS/N=10程度になる量の標準溶液を7回連続測定した結果から求めた。

$$IDL \text{ (ng/m}^3\text{)} = S_d \times L \times t(n-1, \alpha) \times 2/V$$

MDLの標準偏差は、IDLの5倍量でn=7の添加回収実験を行った結果から求めた。環境濃度がIDLの5倍を超える物質は、PS-2を通したろ過空気でいった。

$$MDL \text{ (ng/m}^3\text{)} = S_d \times L \times t(n-1, \alpha) \times 2/V$$

MQL (定量下限値) は、MDLの標準偏差を10倍した結果から求めた。

$$MQL \text{ (ng/m}^3\text{)} = S_d \times L \times 10/V$$

α : 危険率

※IDL-両側2%、MDL片側2%

t(n-1, α) : 自由度n-1、危険率αにおけるt値

S_d : 7回繰り返し試験の標準偏差

V : 積算流量 (m³)

L : 調製した試料液の量 (mL)

表6 IDL、MDL、MQL(ng/m³)

	IDL	MDL	MQL
アクリル酸メチル	0.19	4.1	10
アクリル酸エチル	0.20	4.7	12
アクリル酸n-ブチル	1.0	3.7	9.4
メタクリル酸メチル	0.30	3.5	9.1
メタクリル酸エチル	0.36	3.1	8.0
メタクリル酸iso-ブチル	0.33	3.5	9.0
メタクリル酸n-ブチル	0.51	3.6	9.2
酢酸2-メトキシエチル	0.37	2.8	7.1
酢酸2-エトキシエチル	0.50	3.1	8.1

3 調査結果

3.1 市内環境調査概要

調査は2007年度及び2009年度の夏季及び冬季の、計4回行った。

調査地点は市内3地点で、南部は大師測定局（大師中央地域包括支援センター屋上、以下、「大師」という。）、中央部は中原測定局（中原区役所保健福祉センター屋上、以下、「中原」という。）、北部は多摩測定局（川崎市立登戸小学校校庭、以下、「多摩」という。）または生田浄水場（以下、「生田」という。）のいずれかで行った。

測定日時は2007年7月31日から8月1日、2008年1月21日から22日、2009年7月28日から29日、12月15日から16日である。結果を表7に示す。

各地点の積算流量や、測定時のGC/MSのコンディションによって、MDL及びMQLは検体ごとに多少異なっているが、概ね表6と同等である。なお、測定値が検出下限値未満の場合はND、検出下限値以上定量下限値未満の場合は、（ ）で示す。

3.2 2007年度調査結果

2007年度夏季、冬季調査は多くの対象物質が検出された。

3.2.1 夏季調査結果

メタクリル酸メチル、酢酸2-エトキシエチルが全地点で検出され、濃度はそれぞれ34~78ng/m³、7.0~36ng/m³であった。また、大師でアクリル酸エチルが2.7ng/m³、中原でメタクリル酸エチルが4.9ng/m³、多摩でメタクリル酸iso-ブチルが1.6ng/m³検出された。

3.2.2 冬季調査結果

アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、酢酸2-メトキシエチル及び酢酸2-エトキシエチルが、全地点で検出された。濃度はそれぞれ33~43ng/m³、300~480ng/m³、(11)~(12)ng/m³、20~25ng/m³、76~95ng/m³であった。なお、

アクリル酸メチルとアクリル酸エチルは、妨害成分の影響で定量できなかったため欠測とした。

3.3 2009年度調査結果

2009年度調査は、2007年度調査と比較して定量下限値未満のデータが多かった。

3.3.1 夏季調査結果

すべての物質が定量下限値未満であった。中原でアクリル酸エチルが(5.5)ng/m³、大師でメタクリル酸メチルが(3.9)ng/m³検出された。

3.3.2 冬季調査結果

アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル及び酢酸2-エトキシエチルが全地点で検出され、濃度はそれぞれ24~31ng/m³、12~15ng/m³、(3.3)~(3.9)ng/m³、(3.5)~9.8ng/m³であった。また、中原でメタクリル酸iso-ブチルが(4.3)ng/m³検出された。

3.4 結果の考察

今回の調査では、市内3地点で対象物質が数ng/m³から数百ng/m³の濃度で存在するという結果が得られた。また、PRTR法で大気への排出の届出があるアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル及び酢酸2-エトキシエチルの3物質は、比較的検出されるケースが多かった。2007年度と比べ、2009年度は全体的に濃度が低かった。これは経年変化を示すというよりは、測定日の気象条件によるところが大きいと考えられる。

分析法検討時のサンプリングでは、雨天やその前後は大気からほぼ検出されなかった。また、分析の妨害となる夾雑成分も雨天時は少なく、晴天時とクロマトグラムが異なっていた。

2007年度調査では、夏季も冬季も晴天続きの時期で、2009年度調査では、夏季は前日から雨のち曇り、冬季も曇り空が続く時期だった。これらの実際の調査日の気象要因が、大気中濃度に影響を与えたものと考えられる。

なお、発生源の影響も要因の一つであると考えられるが、本調査結果に関しては、PRTR排出事業所に近い測定地点で高濃度になる、また、特定の風向の時に特定の地点が高濃度になるといったような、特徴的な傾向は見受けられなかった。

これらの低分子エステル類の大気中濃度は、天候によって上下するものの、数ng/m³から数百ng/m³の濃度で推移していると思われる。今後、市内状況の詳細を把握するためには追加調査が必要だが、後述する環境リスク評価の結果を参考にすると、現時点で作業の必要性は低いと考えられる。

表7 市内調査結果 (ng/m³)

	2007年度調査						2009年度調査					
	夏季 7/31~8/1			冬季 1/21~22			夏季 7/28~29			冬季 12/15~16		
	大師	中原	多摩	大師	中原	多摩	大師	中原	生田 ^{※4}	大師	中原	生田 ^{※4}
アクリル酸メチル	ND	ND	ND	-	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND
アクリル酸エチル	2.7	ND	ND	-	-	-	ND	(5.5)	ND	24	31	28
アクリル酸n-ブチル	ND	ND	ND	37	43	33	ND	ND	ND	ND	ND	ND
メタクリル酸メチル	78	34	38	480	470	300	(3.9)	ND	ND	14	15	12
メタクリル酸エチル	ND	4.9	ND	(12)	(11)	(12)	ND	ND	ND	(3.9)	(3.5)	(3.3)
メタクリル酸iso-ブチル	ND	ND	1.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	(4.3)	ND
メタクリル酸n-ブチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸2-メトキシエチル	ND	ND	ND	20	25	22	ND	ND	ND	ND	ND	ND
酢酸2-エトキシエチル	7.0	17	36	90	95	76	ND	ND	ND	8.5	9.8	(3.5)
平均気温(°C)	25	24	25	4.0	3.7	3.4	26	27	26	7.3	7.2	6.3
平均風速(m/s)	2.3	1.6	1.7	3.2	1.7	2.3	3.7	2.5	3.2	1.5	0.77	1.5
主な風向	SSW	SSW	SSW	NE	NE	NE	SW	SSW	S	NW	SE	WNW
平均湿度(%)	73	73	76	51	50	58	97	90	86	52	56	64
総日射量 ^{※5} (MJ/m ²)	17			4.6			11			5.9		
総雨量 ^{※5} (mm)	0			0			0			0		

※4 生田は、多摩測定局の気象データを利用した。

※5 総日射量、総雨量は田島測定局の観測結果である。

※6 NDは検出下限値未満、()内は検出下限値以上定量下限値未満である。

4 環境リスク評価について

今回の調査結果について環境リスク評価を試みた。環境省の「化学物質の環境リスク初期評価」におけるリスク評価書(以下、「環境省の環境リスク初期評価書」という。)²⁾を参考に、吸入ばく露による人の健康リスクについて、評価を試みた。環境省の環境リスク初期評価書に、吸入ばく露に関する有害性指標の記載があるのは、アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル及び酢酸2-エトキシエチルの4物質で、いずれも発がん以外の有害性について、無毒性量等という指標が用いられている。これらの物質について、調査結果の最大値を用いて、次式により暴露マージン(以下、「MOE」という。)を求めたところ、表8のような結果が得られた。

$$MOE = \frac{\text{無毒性量等}^{*7} \text{ (mg/m}^3\text{)}}{\text{環境濃度 (ng/m}^3\text{)}} \times \frac{1,000,000}{10^{*8}}$$

※7 吸入ばく露に関する無毒性量

※8 無毒性量が動物実験に基づく場合、不確実係数10で除してMOEの算出に使用

なお、MOEが小さいほどリスクが高いと判定され、環境省の環境リスク初期評価書では、MOE<10で「詳細な評価を行う候補と考えられる」、10≤MOE<100で「情報収集に努める必要があると考えられる」、MOE≥100で「現時点では作業は必要ないと考えられる」

と判定される。データ不足などで算出不能の場合は、「現時点ではリスクの判定ができない」とされる。

今回の調査結果からは、これらの物質は現時点でヒト健康への影響が懸念される濃度ではないことが示唆された。

表8 吸入暴露によるリスク評価結果

物質名	無毒性量等 (mg/m ³)	MOE
アクリル酸メチル ^{※9}	0.88	21,000
アクリル酸n-ブチル	1.3	3,000
メタクリル酸メチル	18	3,800
酢酸2-エトキシエチル	34	36,000

※9 アクリル酸メチルは、検出下限値未満であったため、検出下限値を計算に用いた。

5 まとめ

9種の低分子エステル類について、活性炭系カートリッジ捕集-溶媒抽出-GC/MS法による一斉分析法を開発し、2007年度及び2009年度の夏季及び冬季に、川崎市市内3地点で大気環境調査を行った。

調査全体を通して、アクリル酸メチルは不検出、アクリル酸エチルはND~31ng/m³、アクリル酸ブチルはND~43ng/m³、メタクリル酸メチルはND~480ng/m³、メタクリル酸エチルはND~(12)ng/m³、メタクリル酸

iso-ブチルはND～(4.3)ng/m³、メタクリル酸n-ブチルは不検出、酢酸2-メトキシエチルはND～25ng/m³、酢酸2-エトキシエチルはND～95ng/m³であった。

環境省の環境リスク初期評価書を基に、アクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸メチル及び酢酸2-エトキシエチルの4物質について調査結果からMOEを計算したところ、いずれの物質も人の健康への影響が懸念される大気濃度ではないことが示唆された。

文献

- 1) 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20年度版）、111-119、(2009)
- 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6巻、(2008)