

川崎市内河川及び海域におけるメタクリル酸メチルの環境実態調査

Investigation of Methyl Methacrylate Concentrations
of Environmental Water in Kawasaki City

松山 明 Akira MATSUYAMA
山本 美穂 Miho YAMAMOTO
関 昌之 Masayuki SEKI

要旨

メタクリル酸メチルは、1979年及び2006年度の環境省からの受託事業である「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地点では不検出であった。しかし、PRTR制度に基づく届出データにおいて水域への排出が確認されていることから、より広域での濃度分布を把握するため市内河川及び海域で実態調査を行った。調査地点は、河川9地点及び海域14地点とし、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、すべての地点においてメタクリル酸メチルは不検出であり、現時点では、市域内の公共用水域における本物質の汚染はないものと考えられた。CERIのリスク評価書によると、環境水中に排出されたメタクリル酸メチルは、一部は加水分解により除去される可能性があるが、主に生分解及び揮散により除去されると推定している。本調査においても同様な理由によって不検出であったと考えられる。

キーワード：メタクリル酸メチル、MMA、GC/MS、水質
Key words：Methyl methacrylate, MMA, GC/MS, Water quality

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制度の対象事業者は、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た。これに基づき、市内の公共用水域への排出実態がある物質について、本市では毎年水環境における環境調査を行っている。

2009年度は、メタクリル酸メチルについて、実態調査を行った。メタクリル酸メチルは、1979年及び2006年度の環境省からの受託事業である「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地点での調査では不検出であったが、より市内広域での濃度分布を把握するため、河川13地点及び海域9地点で実態調査を行った。本報では、この調査結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質であるメタクリル酸メチルの本市における過去5年間(2003年度～2007年度)のPRTR制度に基づく市内公共用水域への届出排出量を図1に、物理化学的性状及び用途等^{1), 2)}について表1に示す。2007年度の届出排出量は630kg/年であり、減少傾向である。本物質の用途は、樹脂合成原料であり、主に有機化学製品用(接着剤、合成樹脂、防腐剤)、添加剤(樹脂用)、建築材料、成型用ペレット、照明器具等に広く使用される。また、本物質は、化管法第一種指定化学物質として指定されているほか、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質として選定されている。

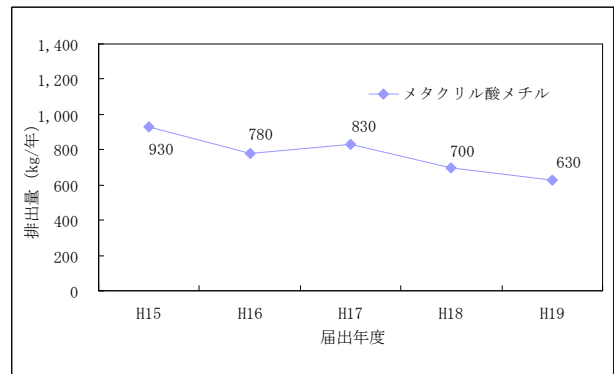


図1 PRTR制度に基づく市内公共用水域への届出排出量

表1 メタクリル酸メチルの物理化学的性状及び用途等

物質名	メタクリル酸メチル
CAS No.	80-62-6
化審法	2-1036
化管法	1-420(第一種指定化学物質)
分子量	100.13
示性式	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$
外観	無色透明液体
融点	-48℃
沸点	100.5℃
log Kow	1.38(測定値)、1.28(推定値)
Koc	10(推定値)
溶解性	水:150g/L(20℃) 一般的な有機溶媒:可溶 エチレングリコール、グリセリン:難溶
用途	全て樹脂合成原料として使用されている。 ①成型用アクリル樹脂 ②繊維処理剤 ③塗料樹脂 等
主な排出源	合成原料としての使用段階における排出と推定されている。



図2 調査地点

2.2 調査地点及び採取年月日

調査地点は、図2に示す市内河川9地点及び海域14地点とした。調査媒体は水質とし、海域試料は2009年8月27日、河川試料は同年10月20日に採水した。

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、試料容器に泡立てないように移し入れ、気泡が残らないように1Lのデュラン瓶に満たして密栓し、暗所で冷蔵保存したものを分析試料とした。

2.4 分析方法

分析方法は、平成17年度化学物質分析法開発調査報告書³⁾(以下、分析法開発調査報告書という。)に準拠した。分析フローチャートを図3に、GC/MS条件を表3に示す。

試料500mLにサロゲート溶液(メタクリル酸メチル-d8 400mg/L) 2.5μLを添加した後、コンディショニングを行った固相カートリッジに毎分10mLで通過させた。精製水10mLでカートリッジを洗浄し、シリンジで軽く通気し、間隙水を除去した。固相カートリッジの下にコンディショニングを行った脱水カートリッジを連結し、ジクロロメタン5mLで溶出させた。窒素をゆるやかに吹き付け1mLに濃縮し、内標準液(フルオロベンゼン200mg/L) 5μLを添加して、GC/MSで測定し、得られたクロマトグラム上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。なお、分析に先立ち装置検出下限値(IDL)

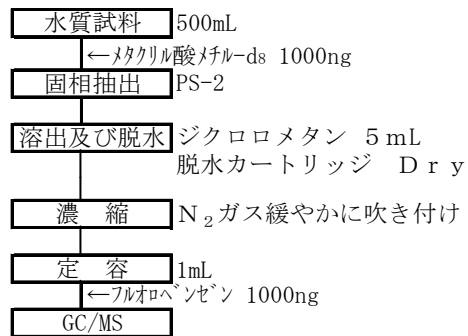


図3 分析フローチャート

表3 GC/MS条件

項目	条件
GC/MS機器	GC: HP 6890 / MS: JEOL AutomassSUN
カラム	AQUATIC-2 (60m × 0.32mm I.D. × 1.80 μm)
カラム槽温度	40°C (8min) → 5°C/min → 100°C (0min) → 30°C/min → 240°C (7min)
注入口温度	240°C
注入法	スプリットレス (パージオンタイム1min)
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	240°C
イオン源温度	230°C
イオン化電圧	70eV
イオン化法	EI
モニターイオン	メタクリル酸メチル m/z 100 69 メタクリル酸メチル-d8 m/z 108 74 フルオロベンゼン m/z 96

を求めたところ、分析法開発調査報告書のIDLを下回ったので、分析時の検出下限値(MDL)は、分析法開発調査報告書のとおりとした。

3 結果及び考察

3.1 検量線及び回収率

低濃度分析用及び高濃度分析用の検量線を図4に示す。0.002 μg/mL ~ 1 μg/mL まで良好な直線性を示した。また、標準試料 1 μg/mL のクロマトグラムを図5に示す。ピーク形状は安定し、各々のピークに妨害は確認されなかった。内標準物質でサロゲート物質の回収を確認すると 70%~99%と比較的ばらつきが大きかった。これは、メタクリル酸メチルの沸点は 100.5°C と低いため、操作過程での揮散によるものであると考えられる。また、超純水による添加回収試験では、104~118%であり良好であった。

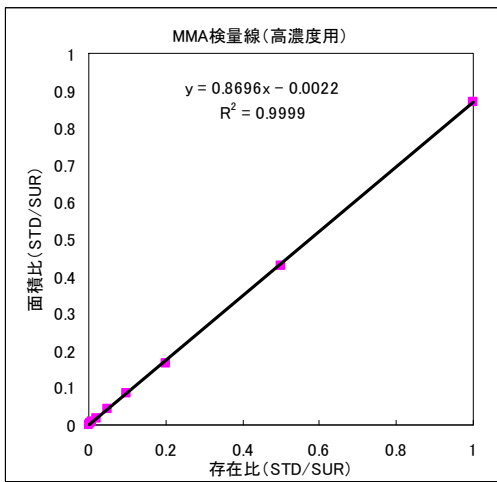
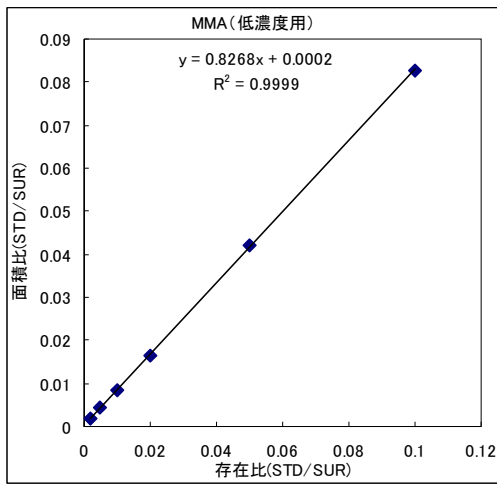


図4 メタクリル酸メチルの検量線

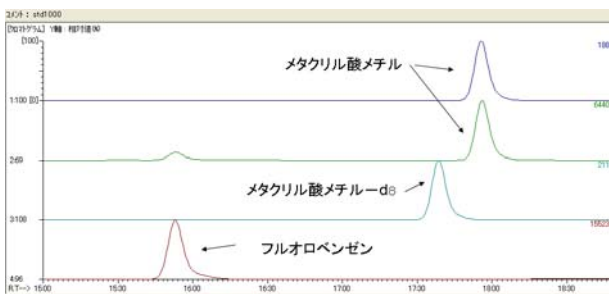


図5 標準試料 1 μg/mL のクロマトグラム

3.2 メタクリル酸メチルの調査結果

今回の調査結果を表4に示す。本調査の結果、河川及び海域すべての地点において検出下限値を下回り不検出であった。現時点では市内公共用水域において、メタクリル酸メチルの汚染はないものと考えられた。

環境省による化学物質環境実態調査による全国でのメタクリル酸メチルの検出状況⁴⁾を表5に示す。全国調査においてもメタクリル酸メチルの検出率は低く、本調査と同様な傾向であった。

CERI のリスク評価書によると、環境水中に排出されたメタクリル酸メチルは、一部は加水分解により除去される可能性があるが、主に生分解及び揮散により除去されると推定している⁵⁾。本調査においても同様な理由によって不検出であったと考えられる。

環境省の初期リスク評価書²⁾では、魚類の死亡を根拠として、水生生物に対する PNEC (予測無影響濃度) を 0.13mg/L としている。前述のように公共用水域への排出はあるが、本調査結果から、本市の公共用水域のメタクリル酸メチル濃度は PNEC より十分に低く(検出下限値未満)、水環境への影響はないと思われる。

今後、本物質については、水域への排出量の推移や環境影響についての知見を収集しつつ、今後の実態調査の必要性について検討すべきである。

表4 メタクリル酸メチルの調査結果 (単位: μg/L)

地点名		濃度	地点名		濃度
海 域	1 末広運河先	<0.008	河 川	13 扇島沖	<0.008
	2 大師運河先	<0.008		14 多摩川河口先	<0.008
	3 夜光運河先	<0.008		15 三沢川・一の橋	<0.008
	4 桜堀運河先	<0.008		16 五反田川・追分橋	<0.008
	5 池上運河先	<0.008		17 ニヶ領本川・堰前橋	<0.008
	6 南渡田運河先	<0.008		18 ニヶ領用水・今井仲橋	<0.008
	7 浮島沖	<0.008		19 平瀬川・平瀬橋	<0.008
	8 東扇島沖	<0.008		20 麻生川・耕地橋	<0.008
	9 川崎航路	<0.008		21 真福寺川・水車橋前	<0.008
	10 京浜運河千鳥町	<0.008		22 矢上川・日吉橋	<0.008
	11 東扇島防波堤西	<0.008		23 早野川・馬取橋	<0.008
	12 京浜運河扇町	<0.008			

検出下限値0.008 μg/L

表5 全国調査結果

媒体	実施年度	検出頻度		検出範囲	検出下限値
		検体	地点		
水質 (ng/L)	S54	0/24	0/8	nd	5~1000
	H18	1/21	1/7	nd~15	8

注) このうち2地点は平成18年度と昭和54年度に同一地点(多摩川河口、川崎港京浜運河)で調査をおこなっているが、いずれも検出されなかった(平成19年度化学物質と環境より)

4 まとめ

PRTR 制度に基づく届出データにおいて水域への排出が確認されているメタクリル酸メチルについて、市内の濃度分布を把握するため市内河川及び海域で実態調査を行った。本調査の結果、河川及び海域すべての地点において検出下限値を下回り不検出であった。現時点では市内公共用水域において、メタクリル酸メチルの汚染はないものと考えられた。

文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課:化学物質ファクトシート、852-855 (2007)
- 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) 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、I-18
- 4) 環境省環境保健部環境安全課:平成 19 年度版 化学物質と環境、85 (2008)
- 5) 財団法人 化学物質評価研究機構: CERI 有害評価書、メタクリル酸メチル、4
http://www.cerij.or.jp/db/sheet/yugai/80_62_6.pdf