

徳山市における環境大気中のメチルナフタレン 及びジメチルナフタレンの測定

山口県環境保健研究センター

梅本 雅之・谷村 俊史・藤本 貴行
福田 哲郎

Determination of Methylnaphthalenes and Dimethylnaphthalenes in Ambient Air at Tokuyama City

Masayuki UMEMOTO, Toshifumi TANIMURA, Takayuki FUJIMOTO
Tetsuro FUKUDA

はじめに

近年、さまざまな化学物質が大気中から検出されており、これらの化学物質に長期間暴露されることによる健康への影響が懸念されている。このため、化学物質による環境汚染の実態を的確に把握し、環境汚染の未然防止を図ることが重要な課題となっている。

メチルナフタレンは、染料分散剤原料や熱煤油原料として用いられており¹⁾、環境庁が実施している第2次化学物質環境安全性総点検調査のためのプライオリティリスト²⁾に掲載されている物質である。さらに、1997年4月施行の改正大気汚染防止法において新たに取り組むこととなった有害大気汚染物質対策の実施にあたって、中央環境審議会の第二次答申が示した「有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質」234物質の中に含まれており、動物実験により毒性が明らかな物質とされている。

また、ジメチルナフタレンは重油や石炭等に一般的に含有されている物質であり、これら化石燃料の取り扱いによる環境中への放出が懸念されている³⁾。

環境中からの検出例については、メチルナフタレンについては水質及び底質からは検出されておらず⁴⁾、ジメチルナフタレンでは水質からは検出されていないが、底質及び魚類からは比較的広範囲に検出されている⁵⁾。

しかしながら、環境大気中での測定事例は数が少なく、その濃度分布については不明な点が多い。

今回、山口県徳山市においてメチルナフタレン及びジメチルナフタレンの環境大気中濃度の測定を行ったのでその結果を報告する。

調査方法

1 調査対象物質

メチルナフタレンはメチル基の位置により2種類の異性体が存在し、ジメチルナフタレンは二つのメチル基の位置により10種類の異性体が存在する。

調査は、表1に示すようにこれら12種類の異性体の全てを対象に実施した。

表1 調査対象物質一覧

化合物名	分子量	融点(°C)	沸点(°C)
1-メチルナフタレン	142.20	-30.8	244.8
2-メチルナフタレン	142.20	34.4	241.1
1,2-ジメチルナフタレン	156.23	-3.5	271.4
1,3-ジメチルナフタレン	156.23	-4.2	264.8
1,4-ジメチルナフタレン	156.23	5.5~6.5	265.0
1,5-ジメチルナフタレン	156.23	82.0	269.1
1,6-ジメチルナフタレン	156.23	-16.0	265.7
1,7-ジメチルナフタレン	156.23	-14.0	262.7
1,8-ジメチルナフタレン	156.23	65.0	270.0
2,3-ジメチルナフタレン	156.23	105.0	269.2
2,6-ジメチルナフタレン	156.23	112.0	262.0
2,7-ジメチルナフタレン	156.23	98.0	262.3

2 調査期間及び調査地点

調査期間は、1998年10月12日(月)から10月15日(金)までの連続する4日間とした。午前10時に吸引を開始して翌朝10時まで連続24時間吸引を行い、計4検体を採取した。

調査地点は、図1に示すように山口県徳山市の市街地のほぼ中心部に位置する山口県徳山総合庁舎の屋上(地上高13m)に設けた。

徳山市は、山口県の瀬戸内海沿岸の中央部にある周南工業地域の中心に位置し、埋立により拡張された海岸部に臨海工業地帯を形成している。この工業地帯の北側には、商業地域、住居地域があり、さらに北側

には緩やかな起伏の中国山地の支脈で、標高200~300mの山地をひかえている。

この工業地帯では、石油精製、石油化学、合成ゴム、鉄鋼、ソーダ工業等の工場群が一大コンビナートを形成しており、種々の有機化学物質を製造または使用している。

調査地点の山口県徳山総合庁舎は、このコンビナート工場群から1 km余りの距離にある。

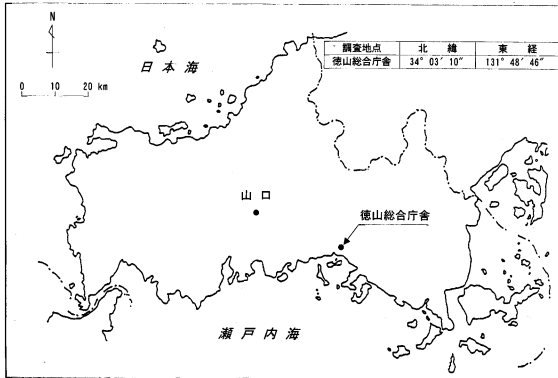


図1 調査地点

3 分析方法

大気試料の採取及び分析方法は、川崎市公害研究所の小塚が開発した方法⁶⁾にしたがった。その概要を以下に示す。

(1) 試料採取

TCT用サンプル管にTenax TAを約60mg充填し、両端をシラン処理した石英ウールで固定し、純窒素(ZERO-U)を約30mL/min流しながら約320℃で12時間以上エージングしたものを捕集管に用いた。

大気試料は、100mL/minの流量で24時間吸引し、144L程度捕集した。吸引ポンプには、定流量機能及び流量温度補正機能を備えたガステックGSP-250FTを用いた。

なお、捕集時にはアルミホイルで捕集管を遮光するとともに、捕集管とシリコンチューブとの接続部分には、シリコンチューブからの汚染を避けるためスウェージロック(テフロンフェラル使用)及びステンレス管を用いた。

(2) 測定方法

捕集管をTCT装置に装着し、加熱脱着、低温濃縮した後、GC/MSに導入し測定した。なお、捕集管は試料採取時と逆方向にキャリアーガスが流れるように装着した。測定条件は表2に示すとおりである。

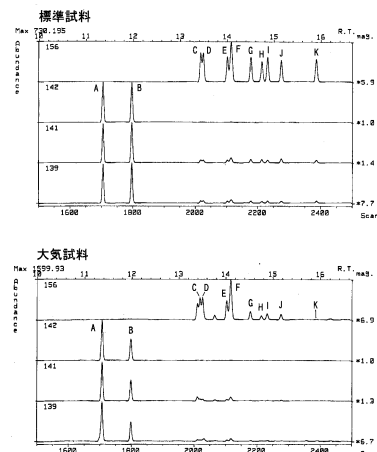
標準試料については、各標準物質50mgを精秤してヘキサン溶液としたものを適宜希釈して用いた。段階的に調製した標準液20μLをマイクロシリンジで捕集管に注入し、純窒素を約30mL/minで3分間通気して溶媒を除去したものをを用いて検量線を作成した。

表2 TCT-GC/MS分析法の条件

GC/MS測定条件	
使用機種	JEOL JMS-AX505W (MS) HP 5890A (GC)
使用カラム	SUPELCO SPB-50 (50% diphenyl-50% dimethylsiloxane) 0.32mm×30m df=0.25 μm
カラム昇温条件	60℃ (1min保持) →10℃/min →120℃→5℃/min→180℃
キャリアーガス	ヘリウム (カラムヘッド圧: 30kPa)
イオン化電圧	70 eV
イオン化電流	300 μA
モニターイオン	メチルナフタレン: 142 (定量用), 139,141 (確認用) ジメチルナフタレン: 156 (定量用), 141 (確認用)
TCT条件	
使用機種	CHROMPACK injector control unit
トラップ温度	-100℃
予備冷却時間	3 min
脱着温度	200℃
脱着時間	10min
インジェクション温度	200℃
インジェクション時間	3 min

結果と考察

標準試料及び環境試料の選択イオン検出法(SIM)によるクロマトグラム例を図2に示す。ほとんどの対象物質について十分な分離が得られたため、個々のピーク面積から定量を行ったが、1,3-ジメチルナフタレン及び1,6-ジメチルナフタレンはクロマトグラム上で分離できず、合計面積で定量した。



A: 2-メチルナフタレン B: 1-メチルナフタレン C: 2,7-ジメチルナフタレン
D: 2,6-ジメチルナフタレン E: 1,7-ジメチルナフタレン
F: 1,3-ジメチルナフタレン+1,6-ジメチルナフタレン G: 2,3-ジメチルナフタレン
H: 1,4-ジメチルナフタレン I: 1,5-ジメチルナフタレン J: 1,2-ジメチルナフタレン
K: 1,8-ジメチルナフタレン

図2 標準試料及び大気試料のクロマトグラム例

測定結果を表3に、試料採取時の気象状況を表4に示す。調査期間中は雨模様のやぐずついた天候が続いたが、4日間全ての検体から全ての対象物質が検出された。

徳山市における1-メチルナフタレン及び2-メチルナフタレンの4日間の平均濃度は、それぞれ31ng/m³及び66ng/m³であり、貴戸ら⁷⁾が1994年7月に7日間にわたって北九州市で測定した平均値90ng/m³及び200ng/m³と比較して約3分の1であった。また、Ligockiら⁸⁾が1985年に米国Oregon州Portlandで測定した平均値96ng/m³及び200ng/m³と比較しても同様に3分の1程度であった。

表3 測定結果

(単位: ng/m³; 20℃, 1気圧換算)

物質名	試料採取日 (1998年)				平均値	検出下限値
	10月12日	10月13日	10月14日	10月15日		
1-メチルナフタレン	34	30	25	34	31	0.55
2-メチルナフタレン	86	63	51	62	66	0.59
1,2-ジメチルナフタレン	1.4	1.5	1.6	2.7	1.8	0.08
1,3+1,6-ジメチルナフタレン	10	11	10	16	12	0.07
1,4-ジメチルナフタレン	0.99	1.1	1.1	1.8	1.2	0.08
1,5-ジメチルナフタレン	1.2	1.3	1.3	2.2	1.5	0.07
1,7-ジメチルナフタレン	3.9	4.0	4.0	5.6	4.4	0.06
1,8-ジメチルナフタレン	0.18	0.17	0.20	0.30	0.21	0.07
2,3-ジメチルナフタレン	1.7	1.8	1.8	2.7	2.0	0.07
2,6-ジメチルナフタレン	4.3	4.2	4.2	5.5	4.6	0.06
2,7-ジメチルナフタレン	4.0	4.0	4.0	5.0	4.3	0.06

表4 試料採取時の気象状況

試料採取日	天候	気温(℃)	風向	風速(m/s)
1998年10月12日(月)	雨	20.9	E	1.3
10月13日(火)	雨	22.9	E	1.2
10月14日(水)	曇り	25.3	ESE	1.4
10月15日(木)	曇り	22.8	NW	0.8

注) 気温及び風速は採取期間中の平均値、風向は採取期間中最も出現頻度の高かった風向を示した。

各物質の4日間の濃度レベルの推移をみると、ほとんど変動がみられなかった。

また、メチルナフタレン及びジメチルナフタレンのそれぞれについて、各異性体濃度の合計濃度に対する比率は図3及び図4に示すように、ほぼ一定していた。

化学物質の発生源からは複数の成分が一定の割合で排出されることが多く、発生源と環境大気での濃度は大きく異なるものの、その成分比を発生源の指標として類型化できるケースが多い。

田中ら^{9,10)}は、大気中の微量有機化学物質のガスクロマトグラフ分析で得られる複数成分を濃度比で比較し、二つのデータ間の濃度比の類似性を評価するための数値

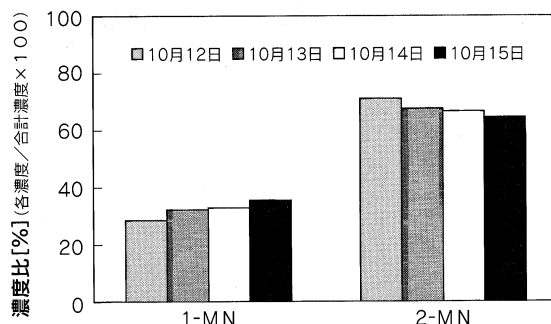


図3 メチルナフタレン (MN) 異性体の濃度比

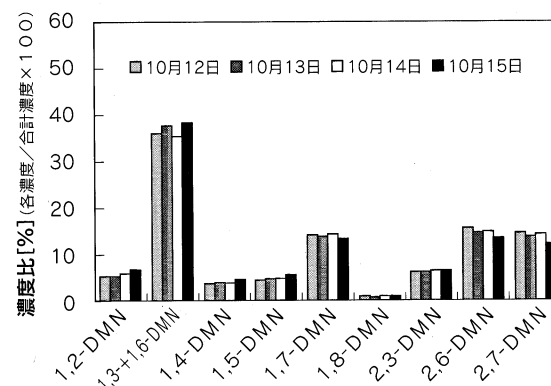


図4 ジメチルナフタレン (DMN) 異性体の濃度比

指標として類似度 (SIM値) を提唱し、汚染状況の特徴を把握する手法として用いている。

すなわち、クロマトグラム上で観測されるn種類の成分を選び、これらの成分比を全てとり、i行j列の要素が(P_j/P_i)となるn×nのマトリックスをつくる。ここでP_i, P_jは、成分i, j各々の濃度を表す。

各測定データ (今回の場合は各測定日毎のデータ) の一方を標準S_{ij}, 他方を比較F_{ij}として、対応する要素ごとに差の絶対値を計算し、両者の類似度を表す指標として類似度 (SIM値) を次のとおり定義する。

$$SIM(\%) = 100 \times \sum_{i(i \neq j)}^n \sum_{j(j \neq i)}^n |1 - (S_{ij} \sim F_{ij}) / S_{ij}| / (n^2 - n)$$

SIM値は、比較する2組の類似度を数値化したもので、この数値が大きいほど類似性が高いことを示す。比較する二つの成分比が全て同じ場合は100%となり、差異が大きくなるにしたがって値が小さくなり、0%以下になる場合もある。なお、SIM値に物理的意味はない。

表5に、メチルナフタレン及びジメチルナフタレンの各測定日間のSIM値を示した。

表5 各測定日間の類似度 (SIM値)

メチルナフタレン (単位：%)				メチルナフタレン (単位：%)					
	10月12日	10月13日	10月14日	10月15日		10月12日	10月13日	10月14日	10月15日
10月12日		81.3	78.3	66.7	10月12日		93.3	93.3	81.2
10月13日	81.3		97.1	85.8	10月13日	93.3		93.2	84.0
10月14日	78.3	97.1		88.8	10月14日	93.3	93.2		86.9
10月15日	66.7	85.8	88.8		10月15日	81.2	84.0	86.9	

メチルナフタレンのSIM値は66.7~97.1%, ジメチルナフタレンのSIM値は81.2~93.3%といずれも高い類似性を示した。このことは、これらの物質が特定の発生源の影響を強く受けていることを示唆している。

メチルナフタレン及びジメチルナフタレンについては、現在のところ発生源に関するデータがほとんどなく、これらの物質の発生源を特定することはできないが、今後PRTR（環境汚染物質排出移動登録）制度の導入により発生源情報が開示されていけば発生源との関連性を明確にできるものと思われる。

本調査は、環境庁委託「平成10年度化学物質環境汚染実態調査」の一部として行った。

文 献

- 1) 12093の化学商品, 化学工業日報社 (1993)
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室編: 平成2年版化学物質と環境, 567~627 (1990)

- 3) 環境庁環境保健部保健調査室編: 「化学物質と環境」について, 6 (1986)
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室編: 昭和52年版ケミカルアセスメント環境における化学性物質の存在, 54~55 (1977)
- 5) 山口県環境生活部編: 平成10年版環境白書参考資料集, 15~47 (1998)
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課編: 平成9年度化学物質分析法開発調査報告書, 306~315 (1998)
- 7) 貴戸東ほか: 全国公害研究会誌. 20 (4), 217~249 (1995)
- 8) Ligocki, M.P., Leuenberger, C. and Pankow, J.F.: Atmos. Environ. 19 (10), 1609~1617 (1985)
- 9) 田中敏之, 今川隆, 小林悟: 日本化学会誌. 1990 (3), 312~317 (1990)
- 10) 田中敏之: 資源と環境. 4 (4), 41~46 (1995)