

環境大気中の低沸点ハロゲン化炭化水素濃度

—クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素,
トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン—

山口県衛生公害研究センター (所長: 宮村恵宣)

櫻井晋次郎・吉次 清*¹・谷村俊史

伊藤正敏・宗藤智次・早田寿文*²

Atmospheric Concentration of Volatile Halorinated Hydrocarbons

— Chloroform, 1,1,1 - Trichloroethane, Carbon Tetrachloride,
Trichloroethylene, Tetrachloroethylene —

Shinjiro SAKURAI, Kiyoshi YOSHITSUGU, Toshifumi TANIMURA

Masatoshi ITO, Tomotsugu MUNEFUJI, Toshifumi SOUDA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director : Dr. Shigenori MIYAMURA)

はじめに

クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物やクロロフルオロカーボン類は, 化学物質の原料, 電子部品や金属部品の脱脂洗浄剤, 衣服のクリーニング溶剤等として大量に使用されてきた。しかし, これらの物質はその有害性や発がん性¹⁾, オゾン層に与える影響²⁻⁵⁾から環境汚染問題として重要な課題となっている。

なかでも, 特定フロン, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素については, オゾン層保護の観点から1990年モントリオール議定書第2回締約国会議において2000年全廃(ただし, 1,1,1-トリクロロエタンは2005年全廃)が決定され, 更にそのスケジュールの前倒しが検討されている⁶⁾。

本報では, 使用量の低減と代替物質の開発が問

題となっている低沸点ハロゲン化炭化水素について, 大気中の濃度レベルの現状を把握するため, 1988年から3年間実態調査を行った。

調査方法

1 調査項目及び調査期間

調査はクロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンの5物質を対象とし, 次のとおり行った。

夏期調査: 1988年 9月19日, 21日
1989年 9月 5日, 7日
1990年 8月28日, 29日
冬期調査: 1989年 2月14日, 20日
1990年 2月14日, 15日
1990年 12月10日, 13日

2 調査地点

調査地点は図1に示す5地点で, その周辺の概要

* 1 山口県環境保健部医務環境課環境管理室: 山口市滝町1-1

* 2 山口県環境保健部環境保全課: 山口市滝町1-1

は次のとおりである。

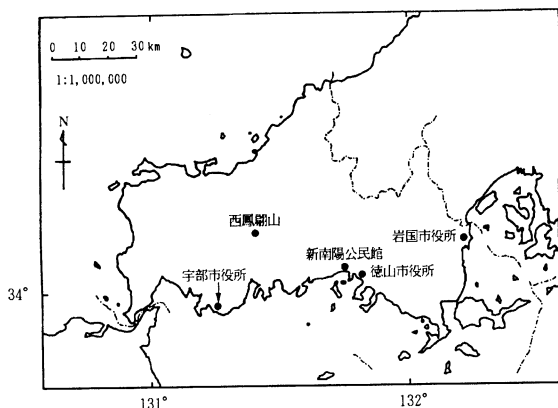


図1 調査地点

(1) 岩国市役所

岩国市は東部海岸沿いに工業地域が広がり、北部は石油精製、石油化学工場が広島県大竹市の工場群とコンビナートを形成しており、中央部には紙パルプ、化学繊維工場、また、南部には火力発電所等がある。岩国市役所は、西側と南側を標高200~400mの山地に囲まれた錦川河口の今津川と門前川に沿って広がる平野部のほぼ中央の商業地域に位置している。

(2) 徳山市役所

徳山市は南部海岸沿いに石油化学、石油精製、化学繊維等の工場群があり、その西部にはソーダ・塩素工業、セメント工業の工場がある。徳山市役所は北側の標高300~500mの山地と南側の徳山湾に挟まれた狭い平野部の商業地域に位置している。

(3) 新南陽公民館

新南陽市は徳山市の西部に隣接し、南部海岸沿いに石油化学、鉄鋼、化学、合成樹脂、ソーダ・塩素工業等の工場がある。新南陽公民館はこれらの工場に隣接した住居地域に位置している。

徳山市、新南陽市の工場群は、下松市の工場群とも併せて周南工業地帯を形成しており、低沸点ハロゲン化炭化水素類の製造及び使用工場も多い。

(4) 宇部市役所

宇部市は南部海岸沿いに、セメント工業、化学、化学肥料、鉄鋼、火力発電所等の工場群が重化学

工業地帯を形成し、その北側には市街地が広がり、更に北部には標高100~200mの丘陵地が広がっている。宇部市役所は海岸部に近い商業地域に位置している。

(5) 西鳳翔山

西鳳翔山は標高742mで山口市を囲む標高500~700mの山地の中で最も高く、その北西方向には秋吉台国定公園が広がっている。また、山口市は商業都市で規模の大きい工場はなく大気汚染も他の地域に比べて少ない。

3 分析方法

(1) 試料採取

試料は1日2回午前(11時)と午後(2時)に取扱いの簡便なテドラーバッグ(10ℓ)を用いて大気を採取し、バッグ試料約500mlをテナックスTAを充填したガラス捕集管で濃縮した。なお、都市部での試料採取は屋上(地上約10m)で行い、西鳳翔山では地上(約1.5m)で行った。

(2) GC/MSへの導入方法と分析条件

本分析の試料導入は、捕集管に採取した成分をキャピラリーカラムに自動的に導入できるTCT装置(Thermal Desorption Cold Trap Injector: CHROMPACK社)を使用し、GC/MS-SIM法により分析を行った。

TCT装置の設定条件は表1に、GC/MSの分析条件は表2にそれぞれ示した。SIM法のモニタリングイオンのM/Zは、クロロホルム:83, 1,1,1-トリクロロエタン:97, 四塩化炭素:117, トリクロロエチレン:132, テトラクロロエチレン:

表1 試料導入時のTCT装置の設定条件

| 設定項目 | 条件 |
|------------|---|
| キャピラリートラップ | 0.53mm i. d. FS-WCOT CP-Si1 5CB(df=5μm) |
| トラップ冷却温度 | -120℃ |
| 予備冷却時間 | 3分 |
| 脱着温度 | 130℃ |
| 脱着時間 | 12分 |
| 脱着流速 | He 13ml/分 |
| 注入口温度 | 150℃ |
| 注入時間 | 5分 |

表2 GC/MSによる分析条件

| 設定項目 | 条 件 |
|----------|---|
| 検出法 | GC/MS - SIM法 |
| カラム | Ultra 2 25m×0.2mm i.d. 0.33μm |
| カラム温度 | 35°C(1分間保持)-昇温5°C/分-60°C (1分間保持)-昇温20°C/分-180°C(6 分間保持) |
| 注入口温度 | 120°C |
| セパレーター温度 | 250°C |
| イオン源温度 | 250°C |
| イオン化電圧 | 70eV |
| イオン化電流 | 300 μA |
| カラム圧 | 0.3Kg/cm ² |

166とした。

結果及び考察

1 環境濃度

各地点の測定結果を表3にまとめた。

クロロホルムでは、都市部の住宅、商業地域にある岩国市役所、徳山市役所、新南陽公民館、宇部市役所の4地点の各平均濃度と、山間部の西鳳山の平均濃度が同程度であった。また、平成元年度に環境庁が9地方自治体の38地点で行った全国調査の結果⁷⁾は、本県調査の都市部に相当する住

宅・商業地域(A)の平均濃度が0.36ppb(検体数68, 範囲ND~3.4ppb)で、本県調査の山間部に相当する内陸山間地域(B)が0.04ppb(60, ND~0.34ppb)となっており、本県の結果は全国の各平均濃度より高い傾向にあった。

1,1,1-トリクロロエタンは、都市部と山間部の各平均濃度が同程度で、全国結果⁷⁾(A 0.45ppb(68, 0.02~3.5ppb), B 0.12ppb(60, ND~0.25ppb))とほぼ同程度の濃度レベルであった。

四塩化炭素は、都市部の岩国市役所と徳山市役所の平均濃度が高く、特に、岩国市役所では1989年夏期には13ppbが検出されたが、この2地点を除いては、全国結果⁷⁾(A 0.14ppb(68, 0.009~0.77ppb), B 0.13ppb(60, ND~0.51ppb))と同様、都市部と山間部での差が認められなかった。

トリクロロエチレンは、都市部と山間部の各平均濃度が同程度であり、全国結果⁷⁾(A 0.18ppb(68, ND~1.3ppb), B 0.03ppb(60, ND~0.22ppb))からみて、全国の住宅・商業地域より低い傾向を示した。なお、山間部の平均濃度は全国の内陸山間地域より高い結果を示したが、測定値のうち2/3が検出限界値(0.04ppb)未満で低いレベルであった。

テトラクロロエチレンは、都市部より山間部の

表3 低沸点有機塩素化合物のモニタリング調査結果

(単位:ppb)

| 調査地点 | クロロホルム | 1,1,1-トリクロロエタン | 四塩化炭素 | トリクロロエチレン | テトラクロロエチレン | |
|----------------|---------|----------------|------------|------------|------------|------------|
| 岩 国 市 役 所 | 平均値 | 0.62 | 0.30 | 1.1 | 0.090 | 0.12 |
| | 最小値~最大値 | 0.12~2.3 | 0.095~0.61 | 0.094~13 | ND~0.37 | ND~0.66 |
| | 標準偏差 | 0.57 | 0.16 | 2.7 | 0.099 | 0.15 |
| 徳 山 市 役 所 | 平均値 | 0.75 | 0.33 | 0.45 | 0.079 | 0.13 |
| | 最小値~最大値 | 0.15~2.1 | 0.063~1.3 | 0.095~1.3 | ND~0.27 | ND~0.86 |
| | 標準偏差 | 0.51 | 0.27 | 0.35 | 0.070 | 0.16 |
| 新 南 陽 公 民 館 | 平均値 | 0.67 | 0.37 | 0.20 | 0.074 | 0.20 |
| | 最小値~最大値 | 0.11~1.7 | 0.052~1.1 | 0.058~0.33 | ND~0.24 | ND~2.3 |
| | 標準偏差 | 0.50 | 0.25 | 0.065 | 0.066 | 0.44 |
| 宇 部 市 役 所 | 平均値 | 0.60 | 0.34 | 0.19 | 0.079 | 0.17 |
| | 最小値~最大値 | 0.098~1.5 | 0.12~0.97 | 0.072~0.30 | ND~0.36 | 0.035~0.48 |
| | 標準偏差 | 0.45 | 0.24 | 0.064 | 0.095 | 0.12 |
| 西 鳳 山 | 平均値 | 0.49 | 0.20 | 0.14 | 0.076 | 0.051 |
| | 最小値~最大値 | 0.063~1.3 | 0.072~0.37 | 0.061~0.25 | ND~0.49 | ND~0.10 |
| | 標準偏差 | 0.41 | 0.095 | 0.052 | 0.11 | 0.028 |
| 例 数 | 24 | 20 | 24 | 24 | 24 | |
| 検出限界値 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | |

注: 平均値の算出において検出限界値未満(ND)は検出限界値の1/2の値を用いた。
1,1,1-トリクロロエタンは1990年冬期のデータが欠測である。

平均濃度が低かった。この傾向は全国結果⁷⁾(A 0.30ppb(68, ND~3.4ppb), B 0.06ppb(60, ND~0.42ppb))と同様であるが、全体的な濃度レベルは全国の結果より低い傾向であった。

本結果の平均濃度を総体的にみると、どの物質についても全国調査の結果と比較した場合、本県では都市部と山間部の差が小さい傾向にあり、このことは西鳳嗣山が都市部に距離的に近く、都市

大気の影響を受けていることが考えられた。更に、Singhら⁸⁾の示した各物質の大気中での存在時間は、四塩化炭素(11600日以上)>1,1,1-トリクロロエタン(1160日)>クロロホルム(116日)>テトラクロロエチレン(68日)>トリクロロエチレン(5日)の順に長く、この時間が長い物質ほど広域的に汚染が拡散しやすいため、四塩化炭素などはその傾向がよく現れていると思われた。

2 時期別濃度変化

本調査は夏期と冬期による濃度の変化や日中の時間的变化の影響も考慮して調査を行ったが、各地点の測定時期毎に平均濃度を算出してその変化をみると、図2に示すように、クロロホルムにおいて、全地点で冬期より夏期に高い傾向を認めたが、他の4物質については特徴的傾向は認めなかった。また、午前と午後の環境濃度についても、いずれも特徴的傾向は認めなかった。

3 測定値の濃度分布

3年間の各調査対象物質の平均濃度は上記1で述べたが、各地点の個々の測定結果は変動が大きく、最小値と最大値では13~220倍の濃度差が生じている。そこで、調査物質及び地点間の特徴をみだすため、測定結果から25, 50, 75パーセンタイル値を算出し、その代表値として高濃度側の測定値も考慮した75パーセンタイル値(P₇₅)で比較検討を試みた。各物質の濃度分布を図3に示した。

各調査物質についてみると、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンの3物質のP₇₅は、調査地点間の差が比較的小さく、全地点で同程度のレベルにあった。

四塩化炭素のP₇₅は、西鳳嗣山がやや低く、岩国市役所、新南陽公民館、宇部市役所が同レベルにあるが、徳山市役所は都市部の3地点に比べ約2倍高値を示した。また、岩国市役所は4.9ppb, 13ppbの高濃度の測定値が検出されており、高濃度側の変動が特に大きかった。これらの要因の1つとしては、両地域に立地する四塩化炭素を含む低沸点有機塩素化合物の製造工場や、四塩化炭素使用工場からの影響も考えられる。

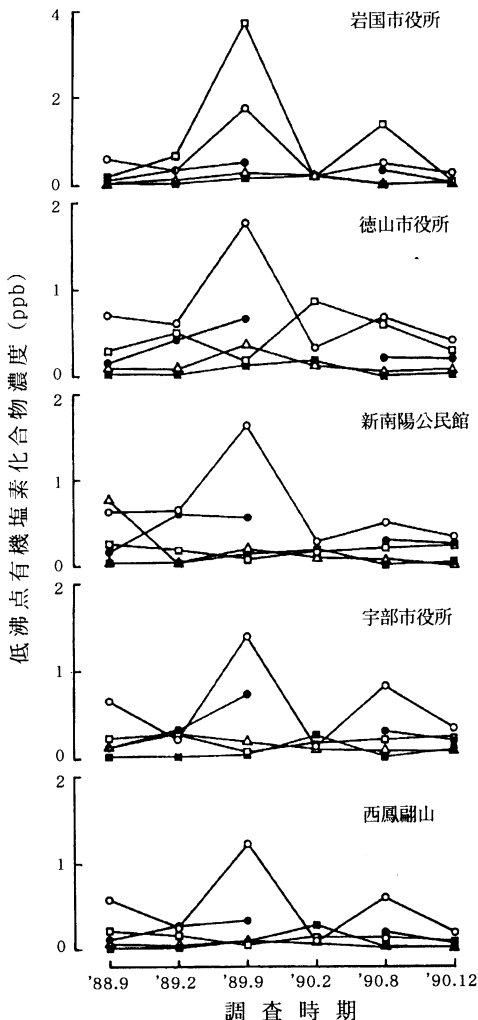
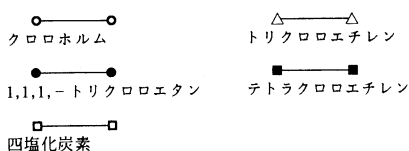


図2 時期別濃度変化



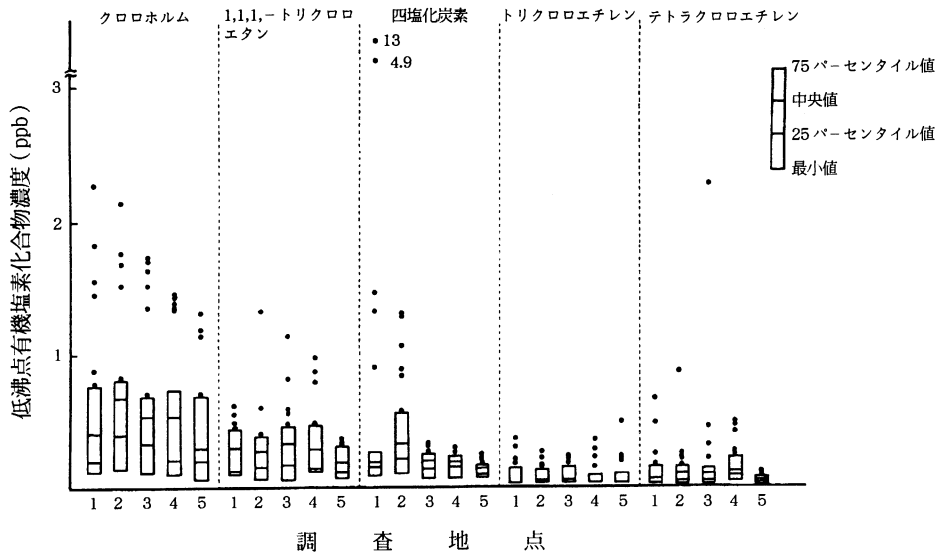


図3 低沸点有機塩素化合物の濃度分布

1 岩国市役所 2 徳山市役所 3 新南陽公民館 4 宇部市役所 5 西鳳山

テトラクロロエチレンのP₇₅は、西鳳山が他の地点より低値を示し、岩国市役所、徳山市役所、新南陽公民館が同レベルであったが、宇部市役所では0.22ppbで他の地点より高値を示した。

また、山間部と都市部との測定値の変動関係を見ると、西鳳山は都市部と比較して全体的に測定値の変動が小さく、P₇₅も低値を示した。これに対して都市部においては、P₇₅以上の高濃度側で測定値の変動が大きく、また、パルスの高濃度現象がみられ、発生源からの高濃度気塊が風向等の気象条件により環境大気に影響を与えていると考えられた。

日本で大気中に放出される低沸点有機塩素化合物は生産量の1/10に達するとの見積もりもあり¹⁾、本調査対象物質は人為発生源の寄与が大きいと考えられる。

今後は、連続的な試料採取による環境大気中の濃度の把握とあわせて関係物質の使用実態調査等、発生源対策の基礎となるデータをより集積していく必要がある。

要 約

1989年9月から1990年12月までの間、県内の主要工業都市部の4地点、山間部1地点の計5地点において、環境大気中のクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの5物質について実態調査を行った。

本調査結果を全国調査の住宅・商工業地域及び内陸山間地域の結果と比較すると、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは都市部の4地点及び西鳳山とも同程度、若しくは、やや低濃度のレベルにあったが、クロロホルムは全地点で比較的高い濃度傾向にあり、また、四塩化炭素は岩国市役所と徳山市役所で高濃度を示した。

また、濃度分布では75パーセントイル値の比較検討を試みたところ、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンに関しては、全地点で同程度の濃度レベルにあるが、四塩化炭素では徳山市役所が、テトラクロロエチレンでは宇部市役所が他の地点より高値を示し、また、都市部の4地点では75パーセントイル値以上の高濃度側で変動が大きく、パルスの高濃度現象もみ

られ、発生源の影響も考えられた。

文 献

- 1) 日本科学技術情報センター：大気汚染物質のレビュー 有機塩素系溶剤. 7~56(1983)
- 2) M. J. Molina, F. S. Rowland:Nature. 249, 810 (1974)
- 3) F. S. Rowland, M. J. Molina:Rev. Geophys. Space. 13, 1(1974)
- 4) NAS Report, "Halocarbons:Effects on Stratospheric Ozone":National Academy of Sciences, Washington D. C. (1976)
- 5) NAS Report, "Halocarbons:Environmental Effects of Chlorofluoromethane Release": National Academy of Sciences, Washington D. C. (1976)
- 6) 通商産業省基礎産業局フロン等規制対策室監修：オゾン層破壊物質使用削減マニュアル.オゾン層保護対策産業協議会(1991)
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課：官公庁公害専門資料. 26(2), 44~55(1991)
- 8) Singh, H. B., Salas, L. J., Smith, A. J., and Shigeishi, H.:Atmospheric Environment., 15, 601~612(1981)