

## 周南地域における大気中のハロゲン化炭化水素類について

山口県環境保健研究センター

洲村 弘志・嘉村 久美子・長田 健太郎・佐野 武彦・田邊 泰・松田 義彦  
杉山 邦義・有田 正義

### Halogenated Hydrocarbons in the Air of Shunan Area

Hiroshi SUMURA, Kumiko KAMURA, Kentaro OSADA, Takehiko SANO, Yasushi TANABE,  
Yoshihiko MATSUDA, Kuniyoshi SUGIYAMA, Masayoshi ARITA  
Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

#### はじめに

有害大気汚染物質の優先取組物質には、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなど6種類のハロゲン化炭化水素類が挙げられている。ハロゲン化炭化水素類は、工業用の原料や溶剤、洗浄剤として使われているとともに、浄水過程におけるトリハロメタンのように非意図的に生成されるものもある。このため大気中にも幅広く存在していると考えられ、長期暴露による健康への影響が懸念されている。

また、PRTR法の施行により平成13年度の有害化学物質の排出量が報告された<sup>1)</sup>。山口県内でもハロゲン化炭化水素類は、多いもので年間100t以上の大気排出量があり、環境中の汚染が心配されている。

しかし、有害大気汚染物質モニタリングは、1997年より継続して行われているが、山口県内では現在5カ所しか実施されておらず、より詳細な汚染状況を明らかにすることが望まれている。

そこで今回、県内でも有数の工業地帯である周南地域において、キャニスター-GC/MS法による、クロロホルムなどハロゲン化炭化水素類7物質の測定を行った。周南地域は、南部の徳山湾に面して石油精製、石油化学、ソーダ工業、鉄鋼などを含むコンビナートがある。そこで、徳山湾沿岸と北部の山間部など、計15カ所で試料を採取した結果、地域の汚染状況を詳細に明らかにすることができた。

#### 調査方法

##### 1 試料採取方法

###### (1) キャニスターの洗浄

基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に従った。キャニスター洗浄装置(GL Sciences社 CCS-1Au)にキャニスター(ENTTECH社及びHEWLETT PACKARD社 SilcoCan 6LまたはGL Sciences社 S-Can 6L)を接続し、加温しながら高純度窒素(住友精化社ZERO-U)による加圧と減圧を9回以上繰り返した。最後は減圧状態で装置から外した。

###### (2) 試料採取

洗浄して減圧状態のキャニスターのフタを外し、バルブをゆっくりと開け、キャニスター内部に大気が入り始めるところで固定した。約5分かけて大気を採取し、キャニスターのバルブを一端全開した後、閉じてフタをした。

###### (3) 試料採取日及び採取地点の概要

図1に試料採取地点を示す。2003年5月22日に徳山湾を囲む周南地域西端から大島半島及び給島まで7地点(図1の番号1~7)で、2003年5月27日に周南地域西端から東端までの海岸部と山間部各4地点(図1の番号8~15)で試料採取を行った。また、3, 4, A~Cは周南地域の大気測定局である。

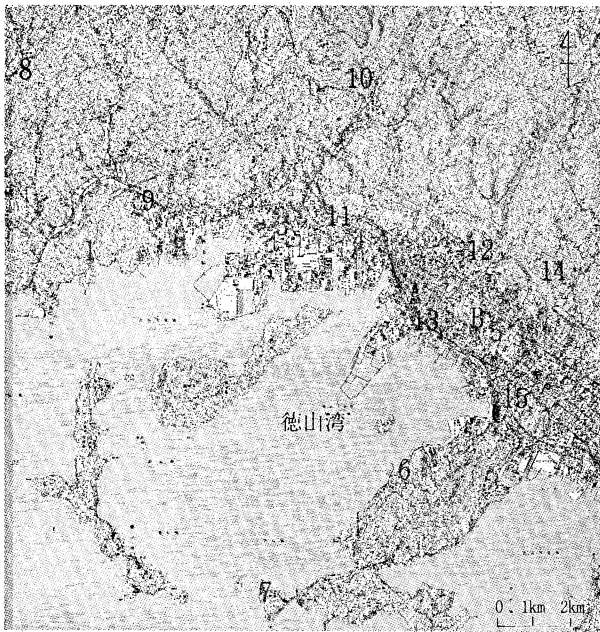


図1 試料採取地点

#### (4) 試料採取時の気象条件

2003年5月22日は、12時30分頃試料採取を行った。天気は晴れで、そのときの採取地点の風向は、SE~SSWが多かった。また、大気測定局のその時間の気象データは、風向SE~SSW、風速1.5~3.6m/s、気温24.9~25.9℃、湿度51.7~56.1%であった。

2003年5月27日は、8~14時の間に試料採取を行った。天気は晴れで、そのときの採取地点の風速は0.2~0.8m/sと弱く、風向はSE~SSWが多かった。気温は26.4~31.7℃、湿度は34~51%であった。また、大気測定局のその時間の気象データは、風向E~S~W、風速1.1~4.5m/s、気温24.3~28.1℃、湿度46.0~63.2%であった。

## 2 分析方法

### (1) 試料の加圧希釈

基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に従った。試料採取したキャニスターの内圧[inHg]を高精度圧力計(TEST GAUGE)で測定した。その後、高純度窒素(住友精化社ZERO-H)で14.7psiaまで加圧して希釈率を求めた。

ブランクは、洗浄して減圧状態のキャニスターに高純度窒素で29.4psiaまで加圧して使用した。

### (2) 標準試料の調製

基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に従った。今回測定対象にしたハロゲン化炭化水素類は、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-

トリクロロエタン、ジブロモクロロメタン、プロモホルム、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンの7物質である。クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンは、HAPS-J44(住友精化)を標準原ガスとした。ジブロモクロロメタン、プロモホルムは、トリハロメタン測定用試薬(和光純薬工業)を真空ビン内で気化させて標準原ガスとした。洗浄して減圧状態のキャニスターにこれらを所定量注入後、高純度窒素で加圧希釈し、2ppbvと0.1ppbvの標準試料を作成した。

内標準はトルエン-d<sub>8</sub>ガス(住友精化)を1.7ppbvにして用いた。

### (3) 試料の導入

基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に従った。試料濃縮導入装置(Entech社MODEL 7000)の条件は、module1(ガラスピース)がtrap-155℃、desorb20℃、module2(Tenax 1A)がtrap-15℃、desorb180℃、module3(capillary)がtrap-160℃、inject1分とした。GCトランスファーライン温度は100℃とした。装置に漏れないようにキャニスターを接続し、試料は800mL、内標準は100mL濃縮して分析を行った。標準試料は、濃縮量を100mL~800mLの範囲で変えて分析した。

### (4) 分析及び定量方法

基本的に有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に従った。カラムはHP-1(60m×0.32mm膜厚1.0μm)を使用した。GC/MS(HP社6890/5973)の分析条件は、昇温が50℃×1分→10℃/分→300℃×5分、注入口温度250℃、試料注入法パルスドスプリットレス(20psi×1分)、キャリアガスヘリウム、注入口圧4.8psi、検出器温度250℃、イオン源温度230℃、SIMモードとした。各物質の定量/確認イオンは、クロロホルム83/85、1,2-ジクロロエタン62/64、1,1,2-トリクロロエタン97/83、ジブロモクロロメタン129/127、プロモホルム173/171、p-ジクロロベンゼン146/148、o-ジクロロベンゼン146/148、トルエン-d<sub>8</sub>98とした。

### (5) 添加回収実験

洗浄して減圧状態のキャニスターに標準ガスを添加し、無添加のキャニスターとともに、試料採取を行った。加圧希釈後に分析を行い、濃度を求め、両者の差から添加回収率を求めた。標準ガス添加量は0.30ppbvとした。

(6) 検出下限値及び定量下限値の算出

有害大気汚染物質測定方法マニュアル<sup>2)</sup>に従った。

結果と考察

1 添加回収率

有害大気汚染物質モニタリング調査で通常測定を行っているクロロホルムと1, 2-ジクロロエタン以外の物質について添加回収実験を行った。その結果添加回収率は77~109%の範囲で良好な結果が得られた。

2 検出下限値及び定量下限値

各物質の検出/定量下限値(単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )は、クロロ

ホルム0.013/0.043, 1, 2-ジクロロエタン0.0061/0.020, 1, 1, 2-トリクロロエタン0.0069/0.023, ジブロモクロロメタン0.012/0.040, プロモホルム0.088/0.29, p-ジクロロベンゼン0.024/0.079, o-ジクロロベンゼン0.017/0.056であった。プロモホルムが少し高くなったが、全体的に良好な結果が得られた。

3 大気中濃度の結果

表1に各物質の濃度を示した。以下にそれぞれの物質について考察を行った。

表1 各物質の濃度(単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

地点	クロロホルム	1, 2-ジクロロエタン	1, 1, 2-トリクロロエタン	ジブロモクロロメタン	プロモホルム	p-ジクロロベンゼン	o-ジクロロベンゼン
1	0.43	0.2	0.077	0.24	5.4	0.1	0.17
2	0.55	0.25	0.083	0.49	11	0.098	0.19
3	0.23	0.73	0.076	0.068	1.6	0.19	0.16
4	0.043	0.043	0.063	0.017	0.3	0.2	0.16
5	0.063	0.058	0.064	<0.012	0.27	0.094	0.16
6	0.06	0.052	0.068	<0.012	0.42	0.06	0.17
7	0.14	0.064	0.066	0.018	1.2	0.095	0.16
8	0.3	0.083	0.065	<0.012	0.45	0.08	0.17
9	0.075	0.044	0.061	0.043	0.89	0.24	0.15
10	0.032	0.033	0.066	<0.012	0.21	0.044	0.17
11	1.7	19	0.2	0.15	0.2	0.34	0.77
12	0.042	0.023	0.064	<0.012	0.25	0.12	0.17
13	0.091	0.03	0.06	<0.012	0.34	0.36	0.16
14	0.047	0.026	0.066	0.013	0.35	0.1	0.17
15	0.11	0.024	0.065	<0.012	0.35	0.28	0.16

(1) クロロホルム

クロロホルムは、平成13年度に国内で約37,000t生産され<sup>3)</sup>、溶剤や合成原料として用いられている。

また、浄水過程でも生成する。平成13年度の有害大気汚染物質モニタリング調査<sup>4)</sup>では、全国平均が $0.29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、周南地域にある徳山市(現周南市)での平均値が $0.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

今回の調査では、地点1, 2, 11など西側の海岸地域が東側や山間部よりも濃度が高かった。試料採取時の風向から考えると、工場からの影響が考えられる。房家らは、富士市内でパッシブサンプラーによる調査を行っており、夏季に最大 $1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季に最大 $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、と高濃度になった原因として、近くに発生源が存在するためとしている<sup>5)</sup>。地点11は、 $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と徳山市の年間平均値から比べると約2倍の高濃度であったが、房家らの結果と比べると同等かそれ以下であった。

(2) 1, 2-ジクロロエタン

1, 2-ジクロロエタンは、平成13年度に国内で約330万t生産され<sup>3)</sup>、工業用製品の原料や溶剤として用いられている。平成13年度の有害大気汚染物質モニタリング調査<sup>4)</sup>では、全国平均が $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、徳山市での平均値が $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、周南地域は全国でも有数の高濃度地域である。

今回の調査では、クロロホルムと同様に、地点1, 2, 3, 11など西側の海岸地域が東側や山間部よりも濃度が高かった。特に地点11は、 $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と徳山市の年間平均値から比べると約17倍も高濃度であった。このときの風向はWであり、工場などが発生源になっていると考えられる。一方地点11に近い地点4では、風向がSEであったために、それほど高濃度にならなかったものと推察される。

(3) 1, 1, 2-トリクロロエタン

1, 1, 2-トリクロロエタンは、平成13年度の化学物質環境汚染実態調査(以下黒本調査という)による

と<sup>6)</sup>、環境中での検出頻度は低く、県内の山口市においても、検出下限値 $0.020 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日が1日だけであった。

今回の調査では、地点11を除き地域全体に濃度差は見られず、バックグラウンドとして大気中に約 $0.070 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度が存在するものと考えられる。地点11は、バックグラウンドレベルから約3倍の高さであるが、汚染源については不明であった。

#### (4) ジプロモクロロメタン

ジプロモクロロメタンは、昭和58年度の黒本調査によると<sup>7)</sup>、徳山市の濃度は $0.0007\sim 0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

今回の調査では、クロロホルムや1,2-ジクロロエタンと同様に、地点1,2,11など西側の海岸地域の濃度が高く、東側や山間部ではほとんど検出されなかった。

ジプロモクロロメタンなどトリハロメタン類は、浄水過程で生成されると言われている。しかしこの場合、臭素源は海水や工場が主であると考えられ、これと有機物が反応してジプロモクロロメタンを生成するものと思われる。地点1,2,11では、これらの影響を受けたのであろう。

#### (5) プロモホルム

プロモホルムもクロロホルムやジプロモクロロメタンと同様に浄水過程で生成すると言われているが、これまで大気中の濃度を測定した事例はほとんどない。

今回の調査では、他の物質に比べて地域全体の濃度が高く、特に地点1,2,3,7,9など海岸沿いで高濃度であった。このときの風向きはすべて海側からであり、これらの高濃度の原因もジプロモクロロメタンと同様であると考えられる。

#### (6) p-ジクロロベンゼン

p-ジクロロベンゼンは殺虫剤や合成原料として用いられており、平成11年度の黒本調査によると<sup>8)</sup>、徳山市で $0.16\sim 17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲であった。

今回の調査では、地域全体で検出されたものの、平成11年度の結果に比べて濃度は低く、植山ら<sup>9)</sup>が福井県内でキャニスター法により調査した年平均値 $0.28\sim 0.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同レベルであった。p-ジクロロベンゼンは、室内環境中で高濃度となる<sup>10)</sup>物質であるが、環境大気中ではそれほど問題にならない濃度と考えられる。

#### (7) o-ジクロロベンゼン

o-ジクロロベンゼンは溶剤や合成原料として用いられており、平成11年度の黒本調査によると<sup>8)</sup>、徳山市で $0.034\sim 0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲であった。

今回の調査では、地点11を除き地域全体に濃度差は見られず、バックグラウンドとして大気中に約 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度が存在するものと考えられる。地点11は、バックグラウンドレベルから約5倍の高さであり、工場などが発生源となっていると考えられる。

#### まとめ

山口県内でも有数の工業地帯である周南地域の徳山湾沿岸と山間部の計15カ所で、キャニスター-GC/MS法によるハロゲン化炭化水素類7物質の測定を行った。

その結果、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルムなどのように局所的に高濃度になる物質が存在することがわかった。一方で、1,1,2-トリクロロエタン、p-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンなどのように地域全体にバックグラウンドとして同レベルの濃度で存在する物質もあった。

前者のような物質は、特定の発生源が近くにあるものと考えられ、風向によっては周辺の地域を汚染していく。このように、ひとつの地域内で多地点の測定を行うと、代表地点のみの測定ではわからなかった汚染源の特定につながると考えられる。今後、他の地域でも様々な物質について、このような手法を取り入れていきたい。

#### 参考文献

- 1) 環境省：<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 2) 環境省：<http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html>
- 3) 化学工業日報社：14303の化学商品
- 4) 環境省：[http://www.env.go.jp/air/osen/mon\\_h13/index.html](http://www.env.go.jp/air/osen/mon_h13/index.html)
- 5) 房家正博ほか：環境化学 11 (3), 525~537, (2001)
- 6) 環境省  
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2002s/index.html>
- 7) 環境庁保健調査室：昭和59年版化学物質と環境
- 8) 環境庁環境安全課：平成12年版化学物質と環境
- 9) 植山洋一ほか：福井県環境科学センター年報 31, 96~100, (2001)
- 10) 洲村弘志ほか：山口県環境保健研究センター業績報告 22, 32~37, (2001)