

大気中の低沸点有機塩素化合物のモニタリング調査

原田浩平・川崎敏久・河野裕子・西岡克郎

鎮西正道・岡林理恵(中央保健所)・近沢紘史(環境対策課)

1. はじめに

有機塩素化合物による環境汚染については DDT, BHC等の殺虫剤, PCB, 除草剤の2,4-D やCND及びその不純物のダイオキシン, 浄水工程で生成するトリハロメタン, 地下水及び大気中のトリクロロエチレン, テトラクロロエチレンが社会問題となっている。

大気中に多量に放出されている低沸点有機塩素化合物には, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン, クロロホルム, 四塩化炭素等がある。これらは, クリーニング業, 機械金属業, 電子工業等の産業で洗浄溶剤として使用されている。

これらの低沸点有機塩素化合物の中には, 分解性が非常に低いため環境中に蓄積しやすく, また発ガン性, 変異原性の疑いが持たれているものがあり, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 四塩化炭素については, 第2種特定化学物質として製造等が規制されているが, 現在もなお多量の有機塩素化合物が環境中に排出されていると考えられる。

このような状況のもとに多くの研究機関でモニタリング調査が行われている。本県でも県内の環境汚染の実態を把握するため, 平成3年度から5年度にかけて調査を行った。

2. 調査方法

2. 1. 調査物質

テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン, クロロホルム, 四塩化炭素の5物質の調査を行った, 表1に調査対象市町村の推定使用量, 表2に業種別の推定使用量を示す。

表1 調査対象市町村の推定使用量 (平成3年度)

市町村	物 質 (単位: Kg/年)				
	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	クロロホルム
宿毛市	3,000	—	630	—	—
中村市	—	—	648	29	—
須崎市	2,075	—	—	—	—
吾北村	—	—	—	—	—
佐川町	2,250	48	—	—	—
日高村	—	—	72	—	—
伊野町	1,125	—	—	—	—
土佐市	—	100	—	—	—
春野町	200	—	—	—	—
高知市	22,389	7,191	9,615	—	—
南国市	1,202	—	3,744	27	—
土佐山田町	50	—	2,156	—	—
香北町	—	—	—	—	—
安芸市	3,250	—	—	16	—
室戸市	2,070	—	—	—	—
全県下	66,629	8,923	28,666	111	—

表2 業種別の推定使用量 (平成3年度)

業 種	物 質 (単位: Kg/年)				
	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	クロロホルム
金属・機械	25,985	7,776	14,018	—	—
輸 送	89	115	3,758	—	—
クリーニング	40,555	—	10,710	—	—
そ の 他	—	1,032	180	111	—
合 計	66,629	8,923	28,666	111	—

2. 2. 調査地点

宿毛市2地点, 中村市2地点, 須崎市2地点, 吾北村1地点, 佐川町2地点, 日高村1地点, 伊野町2地点, 土佐市2地点, 春野町1地点, 高知市3地点, 南国市2地点, 土佐山田町1地点, 香北町1地点, 安芸市2地点, 室戸市2地点の7市5町2村26地点において調査を行った。

図1に調査地点を示す。

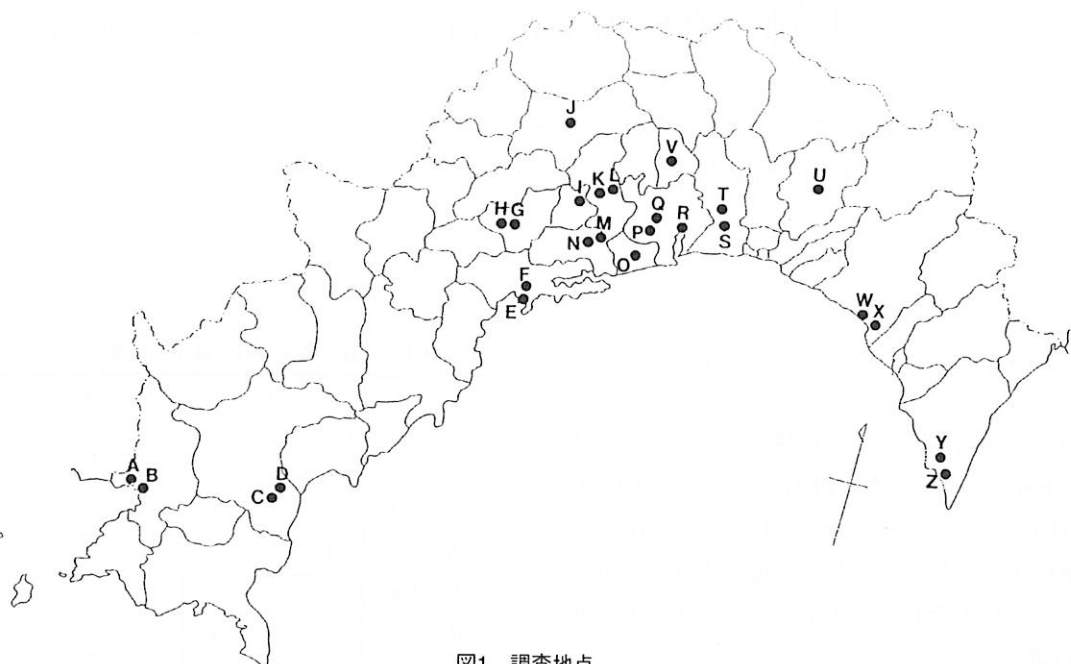


図1 調査地点

2. 3. 調査年月日

表3に調査地点別の調査年月日を示す.

表3 測定年月日

市町村	調査地点		年 度					
	記号	地 名	平成3年		平成4年		平成5年	
宿 毛 市	A	片島	10.16~10.17	12.18~12.19				
	B	高砂	10.16~10.17	12.18~12.19				
中 村 市	C	具同	10.16~10.17	12.18~12.19				
	D	山手通	10.16~10.17	12.18~12.19				
須 崎 市	E	南古市町					06.17~06.18	10.26~10.27
	F	山手町					06.17~06.18	10.26~10.27
佐 川 町	G	甲東元					06.10~06.11	10.28~10.29
	H	甲松崎					06.10~06.11	10.28~10.29
日 高 村	I	沖名	10.08~10.09	12.10~12.11				
吾 北 村	J	小川	10.08~10.09	12.10~12.11	05.21~05.22	12.08~12.09		
伊 野 町	K	枝川			05.27~05.28	11.25~11.26		
	L	天神町			05.27~05.28	11.25~11.26		
土 佐 市	M	高岡丙南京間					06.03~06.04	10.27~10.28
	N	高岡甲南本町					06.03~06.04	10.27~10.28
春 野 町	O	平和団地					06.11~06.12	10.19~10.20
高 知 市	P	鴨部	09.21~09.22	02.22~02.23	12.13~12.14	01.27~01.29	06.16~06.17	10.19~10.20
	Q	福井東町	12.14~12.15	02.29~03.01				
	R	棧橋通6丁目	05.11~05.12	11.11~11.12	12.12~12.13	02.19~02.20	06.17~06.18	11.28~11.29
南 国 市	S	大甲			06.03~06.04	12.02~12.03		
	T	野中	10.21~10.22	12.02~12.03				
香 北 町	U	吉野	10.21~10.22	12.02~12.03	06.03~06.04	11.16~11.17	06.07~06.08	11.01~11.02
土佐山田町	V	宝町2丁目					06.07~06.08	11.01~11.02
安 芸 市	W	千歳町			05.13~05.14	11.19~11.20		
	X	川北甲			05.13~05.14	11.19~11.20		
室 戸 市	Y	浮津			07.14~07.15	11.18~11.19		
	Z	室戸岬町			07.14~07.15	11.18~11.19		

2. 4. 試料採取

地上高1.5mの位置で、Carbosieve G (60~80mesh) 100mgを充填したガラス捕集管 (2.6mm φ×130mm) に、ダイアフラムポンプを用いて25ml/minの流速で24時間吸引捕集した。

なお、汚染を避けるため、捕集管の開封及び封入は捕集現場で行った。

2. 5. 分析方法

2. 5. 1. 試料導入

捕集管を開封後、捕集剤を10mlセプタム付きサンプル瓶に移し入れ、液体クロマトグラフ用トルエン5mlを加えた後、キャップをし、時々振とうしながら4時間以上放置したものを試料溶液とし、ガスクロマトグラフを用いて分析した。

2. 5. 2. ガスクロマトグラフの分析条件

分析装置 島津 GC-14A
 検出器 ECD
 カラム DB-1 30m×0.53mmφ 膜厚5.0μm
 キャリアーガス 窒素 0.8kg/cm²
 メイクアップガス 窒素 0.8kg/cm²
 温度 カラム 45℃
 注入口 200℃
 検出器 240℃

3. 調査結果と考察

表4に市町村別測定結果、表5に地域別の集計結果、表6に環境庁による国内の測定例^{1) 2) 3)}、及び表7に日本環境協会によるバックグラウンド地域の濃度⁴⁾を示した。以下、各物質ごとに調査結果と考察を述べる。

表4 市町村別の測定結果

地域	市町村	物質 (単位: μg/m ³)				
		トリクロロエチレン	トリブロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	クロロホルム
工業・事業場地域近傍	宿毛市	0.21	0.12	0.45	0.32	-
		0.17~0.25	0.12~0.12	0.24~0.65	0.18~0.46	-
	2	2	2	2	0	
	高知市	0.53	0.31	0.98	0.57	1.00
		0.13~1.4	ND~0.66	0.32~1.5	0.22~0.76	0.37~2.7
	6	6	6	6	4	
伊野町	0.37	0.65	1.08	0.32	0.32	
	0.31~0.42	0.50~0.80	0.96~1.2	0.25~0.39	0.25~0.39	
2	2	2	2	2		
住居	宿毛市	0.47	0.15	1.0	0.39	-
		0.38~0.56	0.12~0.18	0.97~1.0	0.27~0.51	-
	2	2	2	2	0	
	中村市	0.22	0.17	0.65	0.31	-
		0.14~0.25	0.09~0.33	0.41~1.0	0.27~0.36	-
	4	4	4	4	0	
	須崎市	0.39	0.08	0.83	0.57	0.27
		0.19~0.63	ND~0.23	0.32~1.3	0.26~0.78	0.11~0.41
	4	4	4	4	4	
	佐川町	2.56	ND	1.00	0.57	0.85
		0.95~4.36	ND~ND	0.60~1.3	0.33~0.74	0.31~2.39
	4	4	4	4	4	
日高村	0.57	0.35	0.88	0.39	-	
	0.51~0.62	0.27~0.42	0.67~1.1	0.35~0.42	-	
	2	2	2	2	0	
	0.43	0.31	1.20	0.61	0.31	
伊野町	0.37~0.49	ND~0.58	1.0~1.4	0.59~0.63	0.25~0.37	
	2	2	2	2	2	
土佐市	0.29	0.14	0.81	0.62	0.40	
	0.09~0.38	ND~0.28	0.65~0.99	0.58~0.63	0.25~0.56	
4	4	4	4	4		
地域	春野町	0.24	ND	0.80	0.56	1.54
		0.24~0.24	ND~ND	0.64~0.96	0.53~0.58	0.37~2.7
	2	2	2	2	2	
	高知市	0.89	0.48	0.98	0.56	0.68
		0.27~3.2	ND~1.2	0.51~1.7	0.24~0.94	ND~1.9
	8	8	8	8	6	
南国市	0.45	0.31	0.89	0.48	0.35	
	0.33~0.54	0.15~0.45	0.48~1.51	0.40~0.53	0.25~0.44	
4	4	4	4	2		
土佐山田町	0.26	ND	0.98	0.63	0.40	
	0.21~0.31	ND~ND	0.84~1.1	0.63~0.64	0.26~0.53	
2	2	2	2	2		
安芸市	0.45	0.83	0.88	0.46	0.35	
	0.32~0.62	0.68~1.2	0.45~1.3	0.27~0.72	ND~0.58	
4	4	4	4	4		
室戸市	0.58	0.85	1.56	0.58	0.39	
	0.30~0.76	0.47~1.3	0.81~1.9	0.44~0.76	0.25~0.62	
4	4	4	4	4		
バックグラウンド	吾北村	0.37	0.46	0.60	0.45	0.16
		0.30~0.50	0.15~0.93	0.42~0.71	0.34~0.51	ND~0.29
	4	4	4	4	2	
	香北町	0.33	0.16	0.77	0.53	0.28
0.16~0.53		ND~0.40	0.44~1.3	0.36~0.77	ND~0.37	
6	6	6	6	4		

注1) 各欄の上段は平均値、中段は範囲、下段は検体数

2) NDは検出限界値 (0.05 μg/m³) 平均値の算出の際、NDは検出限界値の1/2として計算

表5 地域別の集計結果

地 域	物 質 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	クロロホルム
工場・事業 場地域近傍	0.43	0.34	0.89	0.54	0.77
	0.13~1.4	ND~0.80	0.24~1.5	0.18~0.76	0.37~2.7
	0.35	0.25	0.41	0.20	0.88
	10	10	10	10	6
住居地域	0.67	0.33	0.96	0.52	0.54
	0.09~4.4	ND~1.3	0.32~1.9	0.24~0.94	ND~2.7
	0.82	0.37	0.38	0.16	0.59
	46	46	46	46	34
バックグラ ウンド地域	0.34	0.25	0.70	0.50	0.24
	0.16~0.53	ND~0.93	0.42~1.3	0.34~0.77	ND~0.39
	0.13	0.29	0.26	0.13	0.15
	10	10	10	10	6
全 域	0.58	0.32	0.91	0.52	0.53
	0.16~4.4	ND~1.3	0.24~1.9	0.18~0.94	ND~2.7
	0.71	0.34	0.38	0.16	0.62
	66	66	66	66	46

注1) 各欄の1段は平均, 2段は範囲, 3段は標準偏差, 4段は検
体数

2) NDは検出限界値 各物質とも0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満

3) 平均値及び標準偏差の算出の際, NDは検出限界値の1/
2として計算

表6 国内の測定例

調査年度	物 質 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	クロロホルム
S. 54	0.15~11	0.09~35	0.12~4.3	0.28~5.4	0.12~27
S. 55	0.07~13	0.04~12	0.06~19	0.15~5.2	0.09~24
S. 58	0.07~11	0.06~8.8	0.06~20	0.13~6.5	0.05~12

注: 文献の引用に際し, 濃度の単位は換算した

表7 バックグラウンド濃度

範 囲	物 質 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	テトラクロロエチレン	トリクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	クロロホルム
	0.67~4.7	0.03~0.70	0.45~1.1	0.43~1.2	0.25~1.3

注: 文献の引用に際し, 濃度の単位は換算した

3. 1. テトラクロロエチレン

本県におけるテトラクロロエチレンの使用量は, ドライクリーニング用洗浄剤として40,555kg (60.1%), 金属・機械部品等の洗浄剤として26,074kg (19.9%)と推定され, 高知市が県内使用量の1/3を占めている。

用途別には高知市は, ドライクリーニング用洗

浄剤が使用量の1/2を占め, 他の市町村はほとんどドライクリーニング用洗浄剤として使用されている。

テトラクロロエチレンの地域別濃度は, 工場・事業場地域近傍では0.13~1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり, 平均は0.43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。住居地域は0.09~4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり, 平均は0.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。バックグラウンド地域は0.16~0.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり, 平均は0.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

住居地域が他の地域に比べ高い値を示した原因は, 住居地域内にクリーニング店が多数点在し, その結果, 周辺地域の環境濃度を上げておいているものと推定された。その特徴的な例として佐川町の調査地点は発生源であるクリーニング店との距離が約250mと近く, 全測定地点の中で最も高い濃度を示した。

市町村別のテトラクロロエチレン濃度は, テトラクロロエチレンの使用量が最も多い高知市の濃度が高い傾向が認められた。

日本各地における測定値^{1), 2), 3)}は0.07~13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり, 本県はこのレベルの範囲にあった。

3. 2. トリクロロエチレン

主な発生源は金属機械部品の脱脂・洗浄と考えられる。

県下のトリクロロエチレンの濃度はND~1.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり, 平均は0.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

地域別には工場・事業場近傍と住居地域はほぼ同レベルにあり, バックグラウンド地域は他の2地域より低い値を示した。県下のバックグラウンド濃度は世界各地のバックグラウンド濃度⁴⁾の範囲0.03~0.70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (表7参照) とほぼ同一レベルであった。

最高値は室戸市の1.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが, 日本各地における測定値^{1), 2), 3)}0.04~35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内であった。また, 検出限界値未満の場合が多いことがこの物質の特徴であり, 比較的測定値のバラツキ (表5参照) が大きかった。

県の東部地域で比較的高い値を示したが, その原因は不明である。

3. 3. 1,1,1-トリクロロエタン

主な発生源は金属機械部品の脱脂・洗浄及びド

ライククリーニング洗剤と考えられる。また、一般住民が使用するスプレー式潤滑剤等に用いられていることから、発生源は面的であると推定される。

県下の1,1,1-トリクロロエタンの濃度は0.24～1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、平均は0.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

市町村間及び地域間の差は小さく、全測定値のバラツキ(表5参照)も比較的小さかった。

最高値は室戸市の1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、日本各地における測定値^{1),2),3)}0.06～20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内にあった。

3. 4. 四塩化炭素

四塩化炭素の使用量は少なく、クリーニング業でのしみ抜き剤、アスファルトプラント業等での試験溶剤・試験研究用としての使用が考えられる。

県下の四塩化炭素の濃度は0.18～0.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、平均は0.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

市町村間及び地域間の差は小さく、同一地点での測定値のバラツキも比較的小さかった。

県下の測定値は世界各地のバックグランド濃度⁴⁾0.43～1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内にあった。最高値は高知市の0.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、日本各地における測定値^{1), 2), 3)}0.13～6.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内であった。

3. 5. クロロホルム

クロロホルムはフロン製造原料であるが、県内には使用工場はなく、試験研究用としての使用量は不明である。

県下のクロロホルムの濃度はND～2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、平均は0.53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

地域別濃度は工場・事業場近傍>住居地域>バックグランド地域の順で高い値を示し、市町村では高知市及び春野町で高い値を示した。

検出限界値未満の場合が多く、同一地点での測定値のバラツキが大きかった。また、バックグランド地域は他の地域より低い傾向が認められ、その濃度は工場・事業場地域の約1/3、住宅地域の約1/2であった。

最高値は春野町の2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、日本各地における測定値^{1), 2), 3)}0.05～27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲内であった。

4. おわりに

県下の環境大気中の濃度を測定した結果、用途地域別及び市町村別ともに顕著な差はなく、国内の測定結果の濃度の範囲にあった。また、バックグランド地域の濃度も世界各地のバックグランド濃度⁴⁾と同じレベルであった。

テトラクロロエチレンは他の物質に較べ高い値を示したが、これは県内の低沸点有機塩素系溶剤の使用量を反映したものと推定される。しかし、テトラクロロエチレンは石油系溶媒などへの転換中であり、今後、濃度の減少が期待される。

大気中の濃度は分解、拡散及び使用状況等により変動するため、今後も調査を継続する必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 化学物質と環境, 79-80, 環境庁, 1980
- 2) 化学物質と環境, 88-93, 環境庁, 1981
- 3) 化学物質と環境, 76-84, 環境庁, 1984
- 4) フロロカーボンの分解性等に関する研究, (財)日本環境協会, 1980

