

名古屋市の大気中エチレンオキシド，プロピレンオキシド濃度 についての一考察

中島寛則

A Study on The Concentration of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Air at Nagoya

Hironori Nakashima

名古屋市では平成12年度よりエチレンオキシドの，平成15年度よりプロピレンオキシドの大気中濃度の測定を行っている。大気中のエチレンオキシド，プロピレンオキシド濃度は経年的に減少傾向がみられ，特にプロピレンオキシドについて，PRTR法による届出大気排出量と同様に大気中濃度が大きく減少していることから，プロピレンオキシドは特定の固定発生源が大気中濃度に寄与していることが示唆された。経月的には年度の前半に高濃度となる傾向があり，気温や光化学反応関連物質と正の相関があったことから，光化学反応による二次生成の寄与が示唆された。また濃度シミュレーションの結果と実測濃度との比較からも，光化学反応による二次生成の寄与が示唆された。

はじめに

名古屋市では平成9年10月から，大気汚染防止法に基づき有害大気汚染物質モニタリング調査を市内5地点で，毎月行っている。調査項目は，モニタリング調査開始当初はベンゼン，トリクロロエチレン等18物質であったが，平成12年度より，新たにエチレンオキシドが追加された。エチレンオキシドは合成樹脂の原料となるほか，医療器具等の滅菌消毒用にも広く用いられている。

一方プロピレンオキシドは合成樹脂やウレタンフォームなどの原料として使用されているが，大気への排出量も比較的多いので，大気中濃度を把握することは重要であると考えられる。さらにエチレンオキシドと同時測定が可能であることから，未規制有害物質モニタリング調査として，有害大気汚染物質モニタリング調査と同地点で平成15年度より毎月調査を行っている。

エチレンオキシド，プロピレンオキシドについては環境基準は定められていないが，エチレンオキシドはIARC（国際ガン研究機関）において，人への発ガン性ありとされるなど，非常に毒性の強い物質であり，プロピレンオキシドも人に対しての発ガン性が疑われて

いる。名古屋市での調査結果については，これまでも報告を行っているが^{1,2)}，今回はその後のデータの蓄積に伴い新たな知見が得られたので報告する。

調査方法

1. 調査地点

調査を実施した地点及び各地点の特徴は下記の通りである。なおいずれの地点も大気汚染常時監視測定局である。

富田支所（以下「富田」と略称）；名古屋市西部の一般環境地域である。

白水小学校（以下「白水」と略称）；名古屋市南部の固定発生源周辺地域である。

港陽；名古屋市南部の固定発生源周辺地域である。

上下水道局北営業所（以下「水道北」と略称）；名古屋市北部の道路沿道地域であり，平日交通量約3万台の市道に面している。

東桜；名古屋市中央部の道路沿道地域であり，市道及び高速道路の近傍である。

2. 調査期間

平成15年4月～平成21年3月

（東桜は平成17年4月～平成21年3月）

毎月1回24時間捕集

3.分析方法

サンプリング及び分析は環境省のマニュアルに従って行った。概要は以下の通りである。

遮光した捕集管 (ORBO-78:SUPELCO 製) を用いて、流量毎分約 0.7L で大気を 24 時間採取する。この時、大気中のオキシド類は捕集管内の臭化水素と反応し、臭化アルコールとなり吸着する。この時エチレンオキシドは 2-ブロモエタノール(定量用イオン:31)に、プロピレンオキシドは 2-ブロモ-1-プロパノール(定量用イオン:59)及び 1-ブロモ-2-プロパノール(定量用イオン:123)の 2 種類の構造異性体に誘導される。この臭化アルコールを 1:1 トルエン/アセトニトリル溶液で抽出し、炭酸ナトリウムで臭化水素を中和後、内標準液を加えて GC-MS (SIM) で定量し大気中濃度を求めた。

この際プロピレンオキシドは 2 種の誘導体のピーク面積の和で、定量計算を行った。なおプロピレンオキシドから誘導された臭化アルコールのマススペクトルについては、(独)産業技術総合研究所のホームページにある、化学物質関連マススペクトルデータベース³⁾を参考にした。

結果と考察

1. 大気中オキシド類濃度

Fig.1 に、平成 19 年度における、PRTR 法届出物質の中で名古屋市での取扱量が多い物質を示す。プロピレンオキシドは 10 万トン/年と 3 番目に取扱量が多い。

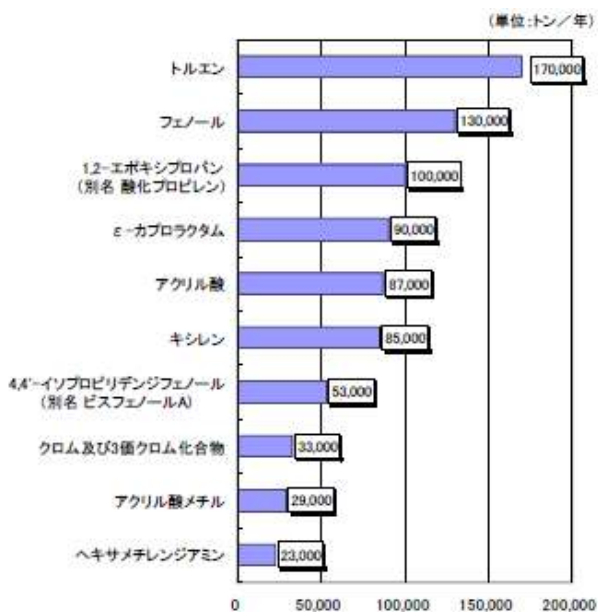


Fig.1 名古屋市で取扱量の多い PRTR 法対象物質⁴⁾(平成 19 年度)

また Table 1 に平成 15 年度から平成 19 年度までの PRTR 法によるエチレンオキシド、プロピレンオキシドそれぞれの名古屋市における届出大気排出量を示した。両物質とも経年的に排出量が減少しているが、プロピレンオキシドで特に減少の割合が大きい。

また発生源は名古屋市南部に集中しており、特に白水近傍の事業所からの排出が多いことが特徴である。

また届出外排出量についても推計が行われており、エチレンオキシドについては、病院等での滅菌消毒にも使用されていることから、届出排出量の 50%程度が届出外排出量として発生していると推計されている。

Table 1 PRTR 法による届出大気排出量

大気排出量 (kg/年)	エチレンオキシド	プロピレンオキシド
平成 15 年度	2800	34000
平成 16 年度	1410	5700
平成 17 年度	1175	5100
平成 18 年度	980	2800
平成 19 年度	1030	2600

次に Fig.2 に、全地点を平均した、平成 15 年 4 月から平成 21 年 3 月までの大気中エチレンオキシド濃度及びプロピレンオキシド濃度の経年変化を示す。

測定期間における平均濃度はエチレンオキシドが $0.11\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、プロピレンオキシドが $0.096\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。エチレンオキシドは全国での年平均値が $0.090\sim 0.11\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、名古屋市での濃度は全国平均とほぼ同程度だと言える。プロピレンオキシドは国内での測定例は少ないが、千葉県では $0.023\sim 1.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に測定地点及び年度の変動が大きい結果となっており、特に発生源周辺で高濃度となっている⁵⁾。

Fig.2 より、エチレンオキシド、プロピレンオキシドともに経年的には減少傾向がみられるが、特にプロピレンオキシドでその傾向が顕著にみられた。

これは Table 1 で示した PRTR 法での結果と同様である。またプロピレンオキシドは特異的に非常に高濃度となることがあり、近傍の固定発生源による影響が強くと考えられる。

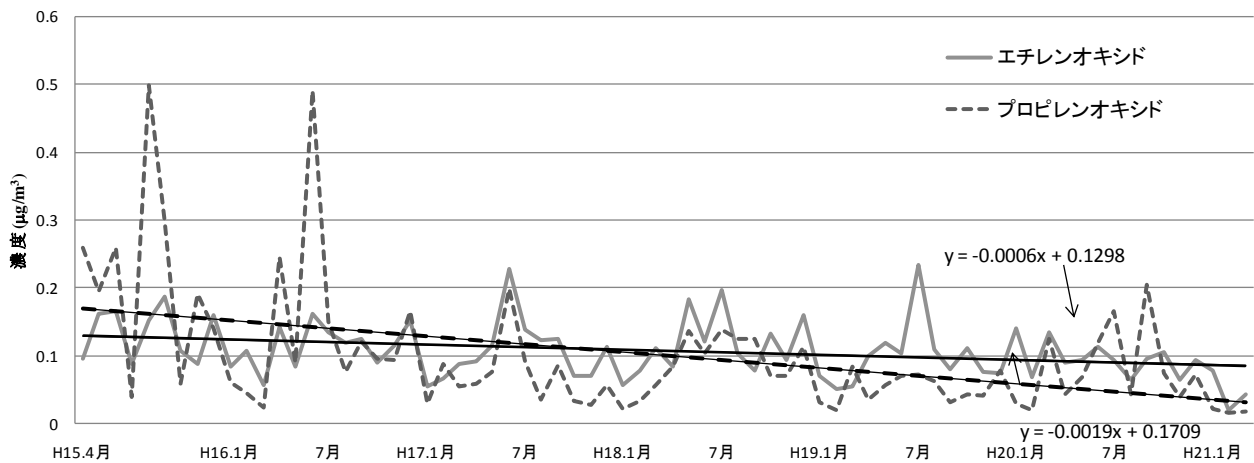


Fig.2 エチレンオキシド，プロピレンオキシド濃度経年変化

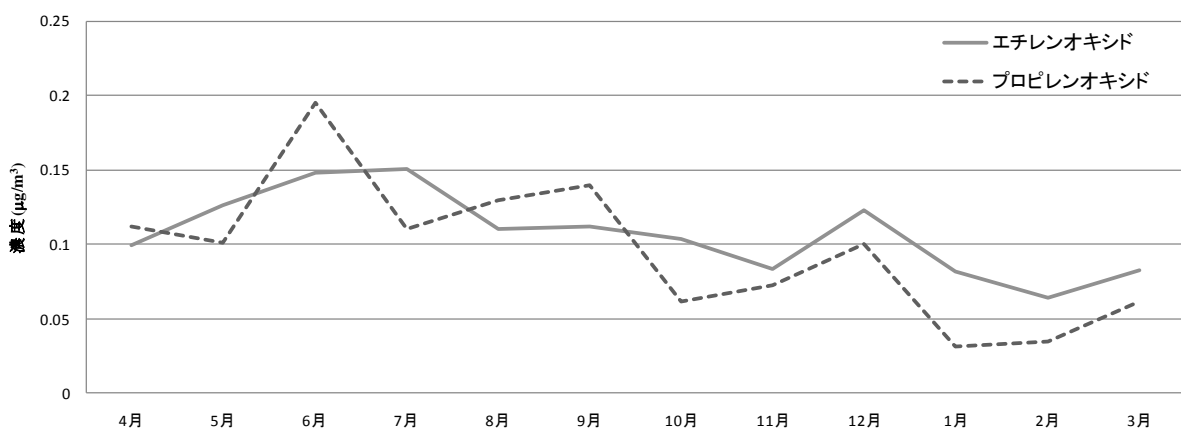


Fig.3 エチレンオキシド，プロピレンオキシド濃度経月変化

次に全測定期間における経月変化を Fig.3 に示した。月別にみると、エチレンオキシドでは6~7月及び12月の2回ピークがみられたのに対し、プロピレンオキシドは6、9、12月と3回ピークがみられた。

この結果エチレンオキシド、プロピレンオキシドともに経月的には年度の前半に高濃度となる傾向があり、春から夏にかけての光化学反応性の高さとも一致していることから、光化学反応による二次生成の寄与が示唆される。

次に地点別の年平均濃度の経年変化について、エチレンオキシドを Fig.4 に、プロピレンオキシドを Fig.5 に示す。

エチレンオキシドは他の4地点に比べて富田が低濃度となっているが、地点間濃度差が小さく、地点間でほぼ一様とみなせる光化学反応による生成があったと考えられる。

また全地点で平成20年度が最小となり、特に年度後半に低濃度となったことから、景気悪化により生成原因物質の大気排出量が急減した可能性も示唆される。

プロピレンオキシドについては白水を除いてほぼ

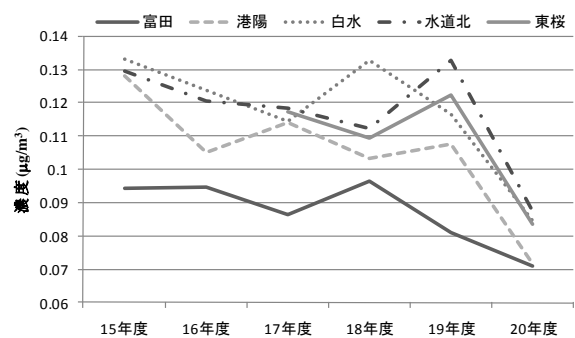


Fig.4 地点別年平均濃度経年変化 (エチレンオキシド)

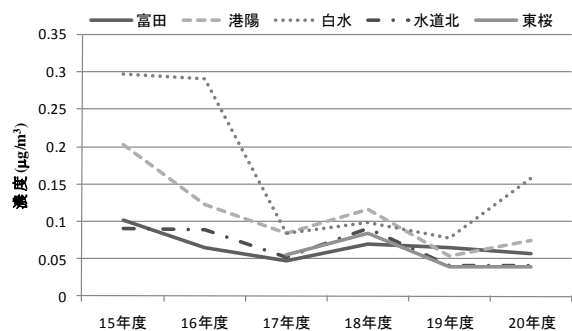


Fig.5 地点別年平均濃度経年変化 (プロピレンオキシド)

同様の経年変化を示している。白水については近傍の固定発生源の影響を強く受けたために、他の地点と異なる挙動をしたものと考えられる。

次にプロピレンオキシドの地点別の年間最高値の経年変化を Fig.6 に示す。この図から白水では平成15年度及び16年度に $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の特異的な高濃度がみられ、高い年平均値に影響したと考えられる。

また Table 2 に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの地点別の相関係数を示す。富田、港陽及び東桜では有意水準 0.1% で、水道北では 1% で相関がみられた。一方で、白水での相関係数は 0.226 と他の地点よりも低く、相関がみられなかったことから、白水でプロピレンオキシドが特異な挙動を示したことが示唆される。

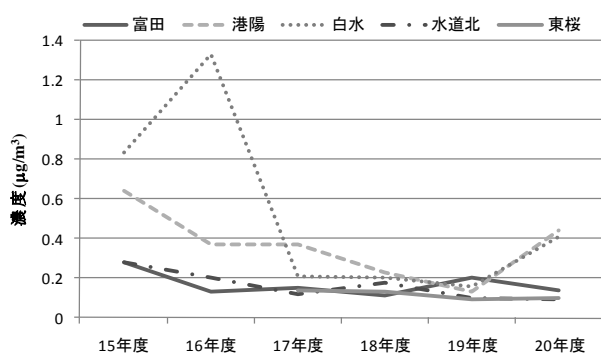


Fig.6 地点別年間最大濃度経年変化 (プロピレンオキシド)

Table 2 エチレンオキシドとプロピレンオキシドの地点別相関係数

富田	0.556***
	n=72
港陽	0.565***
	n=72
白水	0.226
	n=72
水道北	0.337**
	n=72
東桜	0.479***
	n=48

(** ; 1%水準で有意, *** ; 0.1%水準で有意)

2. 常時監視データとの相関

大気中エチレンオキシド濃度及びプロピレンオキシド濃度と、測定地点での常時監視データとの相関について、地点別に、Table 3 及び Table 4 に示す。常時監視データは、大気汚染物質 5 項目 (SPM, NO_x , NO, NO_2 , O_x) 及び風速、気温の計 7 項目とした。なお、港陽、水道北及び東桜においては O_x の測定を

行っていないため、それぞれ近傍の測定局である、白水、愛知工業高校及びテレビ塔における測定値を用いた。また東桜の風速はテレビ塔の測定値を用い、気温については 5 地点とも富田の測定値を用いた。

常時監視データとの相関については、エチレンオキシド、プロピレンオキシドで大きな違いはみられなかったが、ともに多くの地点で SPM と 0.1% 有意水準での相関があった。SPM は光化学反応による二次生成も大きな発生源であり、同じように光化学反応によって生成すると考えられるエチレンオキシド、プロピレンオキシドと相関が高くなったと考えられる。

同様に窒素酸化物についても、一次生成の多い NO に比べ、二次生成に関与する NO_2 と良い正の相関が得られた。また気温と正の相関がみられたが、気温の上昇は光化学反応を加速するために、エチレンオキシド、プロピレンオキシドと相関があったと考えられる。

O_x も同じく光化学反応によって生成し、経年的に大気中濃度が上昇しているが、エチレンオキシド、プロピレンオキシドとは有意な相関が認められなかった。

風速については、港陽、水道北及び東桜では負の相関がみられたのに対し、白水及び富田では相関係数が悪く、風速の影響はみられなかった。白水では測定地点の近傍に発生源が存在するためだと考えられる。

Table 3 エチレンオキシドと常時監視データの相関

エチレンオキシド		SPM	NO_x	NO	NO_2	O_x	風速	気温
富田	相関係数	0.477***	0.035	-0.033	0.174	0.037	-0.174	0.524***
	n	72	72	72	72	72	72	72
港陽	相関係数	0.381***	0.166	0.092	0.288*	-0.212	-0.350**	0.468***
	n	72	72	72	72	72	72	72
白水	相関係数	0.458***	0.358**	0.333**	0.298*	-0.229	-0.087	0.238*
	n	71	72	72	72	72	72	72
水道北	相関係数	0.451***	0.349**	0.264*	0.413***	-0.013	-0.340**	0.357**
	n	71	72	72	72	72	72	72
東桜	相関係数	0.342*	0.082	0.090	0.036	-0.148	-0.514***	0.256
	n	48	48	48	48	48	48	48

*: 5%水準で有意 (両側), **: 1%水準で有意 (両側), ***: 0.1%水準で有意 (両側)

Table 4 プロピレンオキシドと常時監視データの相関

プロピレンオキシド		SPM	NO _x	NO	NO ₂	O ₃	風速	気温
富田	相関係数	0.400***	0.114	0.051	0.224	-0.064	-0.187	0.392***
	n	72	72	72	72	72	72	72
港陽	相関係数	0.385**	0.076	0.001	0.232*	0.008	-0.211	0.445***
	n	72	72	72	72	72	72	72
白水	相関係数	0.508***	0.220	0.134	0.346**	0.028	-0.081	0.359**
	n	71	72	72	72	72	72	72
水道北	相関係数	0.505***	0.314**	0.192	0.488***	-0.042	-0.296*	0.383***
	n	71	72	72	72	72	72	72
東桜	相関係数	0.369**	0.052	0.035	0.078	0.042	-0.392***	0.340*
	n	48	48	48	48	48	48	48

*,5%水準で有意(両側), **,1%水準で有意(両側), ***,0.1%水準で有意(両側)

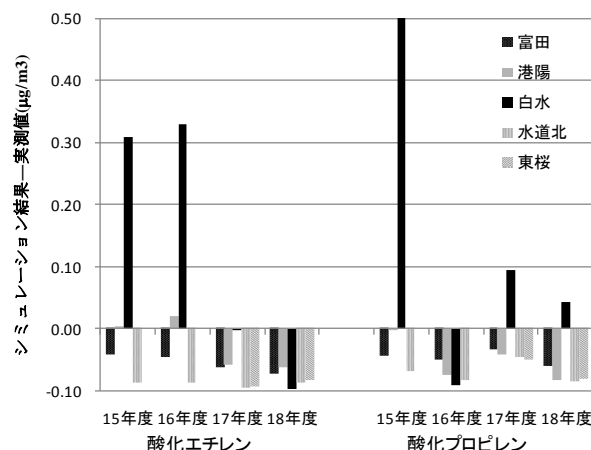


Fig.7 シミュレーション結果と実測値との差

まとめ

3.大気中濃度シミュレーションとの比較

独立行政法人製品評価技術基盤機構では、産業技術総合研究所で開発された AIST-ADMER を使用して、PRTR データからの濃度推定計算を行っており、ホームページで物質ごとの大気中濃度を、平成13年度から、地図上に 5km×5km メッシュで表示している⁹⁾。濃度シミュレーションでの濃度は各地点を含むメッシュでの中心地点濃度を示している。

そこで平成15～18年度について、AIST-ADMERでの濃度シミュレーション結果と各年度の実測濃度年平均値との差を Fig.7 で示す。

この結果、濃度シミュレーションと実測値の差は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドともに、白水を除いて濃度シミュレーション結果が、実測濃度よりも低濃度となった。濃度シミュレーションでは光化学反応による生成を考慮に入れていないことが影響したと考えられる。

白水については、実測濃度が濃度シミュレーション結果を大きく下回ることが多かった。正確を期するためにはさらに細かいメッシュでの解析が必要であるものの、濃度シミュレーションでは発生源近傍での影響を実際よりも大きく評価していることが示唆される。

またエチレンオキシドについては、発生源の影響の特に少ない富田において、経年的に濃度差が大きくなっており、光化学反応による生成が増加している可能性が示唆される。

名古屋市内のエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの大気中濃度について、これまでの測定結果から考察を行った。

大気中のエチレンオキシド濃度は全国平均とほぼ同程度であり、経年的に減少している。プロピレンオキシドについても同様に減少傾向にあるが、エチレンオキシドに比べて減少幅が大きく、PRTR 法による届出排出量と同様の濃度推移となった。またプロピレンオキシドは地点間濃度差が大きく、近傍の発生源の影響を強く受けるものと考えられた。

大気中オキシド類濃度は、経月的には年度の前半に高濃度となる傾向があり、SPM や NO₂ などの光化学反応関連物質及び気温と正の相関がみられたことから、光化学反応による二次生成の寄与が示唆される。

さらに AIST-ADMER を用いた濃度シミュレーションの結果と比較して、発生源の影響の少ない富田で大気中濃度が高くなっていることから光化学反応による二次生成の寄与が示唆される。

白水については、実測濃度が濃度シミュレーション結果を大きく下回っていたことから、濃度シミュレーションでは発生源近傍での影響を実際よりも大きく評価していることが示唆された。

文 献

- 1) 中島寛則, 北瀬勝, 大野隆史: 名古屋市環境科学研究所報, **34**, 32-34(2004)
- 2) 中島寛則, 北瀬勝, 大野隆史: 第46回大気環境学会年会講演要旨集, 2005, 420
- 3) 化学物質関連マススペクトルデータベース:
http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- 4) 平成19年度名古屋市における化学物質の排出量等の届出集計結果:
<http://www.city.nagoya.jp/jigyuu/gomi/kankyohozen/kogai/kagaku/shukei/nagoya00064839.html>
- 5) 内藤季和, 多田幸恵, 鎌形香子: 千葉県環境研究センター年報, **7**, 197-201(2007)
- 6) 大気中の濃度マップ (製品評価技術基盤機構):
<http://www.taikimap.nite.go.jp/prtr/top.do>