

名古屋市における大気中エチレンオキシドおよび プロピレンオキシドの経年変化*

中島寛則**・大野隆史**・山神真紀子**・池盛文数**・久恒邦裕**・森 健次**

キーワード ①有害大気汚染物質モニタリング ②エチレンオキシド ③プロピレンオキシド ④PRTR法

要 旨

名古屋市では有害大気汚染物質であるエチレンオキシドの測定を平成12年度より継続して行っている。それと同時に、エチレンオキシドと同時測定が可能であり、名古屋市でPRTR法による大気への排出量の多いプロピレンオキシドについても平成15年度より測定を継続して行ってきた。その結果、PRTR法による排出量の減少に比例するように、オキシド類の大気中の濃度も減少傾向となっている。地点別では、発生源近傍の測定地点で突発的な高濃度となることが特にプロピレンオキシドで多く認められた。エチレンオキシドは地点間濃度差がそれほど大きくならなかったが、これは光化学反応による二次生成が起きているためであると示唆された。

1. はじめに

エチレンオキシド(別名酸化エチレン)は快香のある流動性、中性の液体又は気体(沸点 10.4℃)であり、界面活性剤、有機合成顔料、くん蒸消毒、殺菌剤などに利用されている。一方エチレンオキシドの有害性としては発がん性が確認されており、IARCの有害性評価で最も厳しい1となっている。このためエチレンオキシドは大気汚染防止法の有害大気汚染物質のうち、優先取組物質に指定されており、毎月大気中濃度を測定することとされている。

エチレンオキシドの環境基準値や指針値は定められていないが、吸入経路の有害性評価値は吸入経路の発がん性で $0.092 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (実質安全量)と示されたところであり¹⁾、環境省では環境目標値の設定の検討を行っているところである。また特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(化管法:いわゆるPRTR法)では特定第一種指定化学物質に指定されている。PRTR法では、平成30年度における全国の届出排出量は137トン、届出外排出量は60トンとなっており、発生源の特定できない大気への排出が多く生じている²⁾。

一方プロピレンオキシド(別名1,2-エポキシプロパン、酸化プロピレン)は、無色で揮発性の高い液体(沸点34℃)であり、ポリウレタンの原料などとして石油化学的に大量生産されている。PRTR法では、全国の届出排出量が45トン、届出外排出量が0.003トンとなっており、ほぼすべての排出を把握できている。プロピレンオキシドの有害

性については、人に対する発がん性が疑われており、IARCの評価で2Bとなっている。

名古屋市では平成12年度より毎月1回、エチレンオキシドの大気中濃度について測定し、平成15年度からは併せてプロピレンオキシドの大気中濃度についても同時測定を行ってきており、その傾向について報告してきた^{3,4)}。

優先取組物質等21物質の名古屋市における大気中濃度の、平成10~29年までの20年間の経年変化については、これまでに報告があるが⁵⁾、オキシド類について細かい解析を行った例は近年報告されていない。

そこで今回は、平成15年度から令和元年度まで継続して大気中濃度を測定している白水小学校、港陽、富田支所の市内3地点の測定局における分析結果について、17年間の経年変化や、両物質の相関およびPRTR法における排出量との関連性等についての解析を行ったので、その結果について報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査は平成15年度から測定を継続している白水小学校(以下:白水、名古屋市南区、固定発生源周辺)、港陽(名古屋市港区、固定発生源周辺)および富田支所(以下:富田、名古屋市中川区、一般環境)の3地点で実施した。

*Long-term Trend of the Concentrations of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Air at Nagoya City

**Hironori NAKASHIMA, Takashi OHNO, Makiko YAMAGAMI, Kenji MORI, Fumikazu IKEMORI, Kunihiro HISATSUNE

(名古屋市環境科学調査センター) Nagoya City Institute for Environmental Sciences

***Keiko K (△△センター)△△ Center

[全国環境研会誌] Vol.45 No.4 (2020)

これらの地点のおおよその位置およびPRTR法による排出量届出事業所の位置を図1に示す。エチレンオキシドは名古屋市内4か所の事業所で、プロピレンオキシドはこのうち事業所2および3で、調査期間中に大気への排出が確認された。オキシド類の届出事業所は名古屋市南部に集中しており、白水の東約1kmの近傍にも存在している。

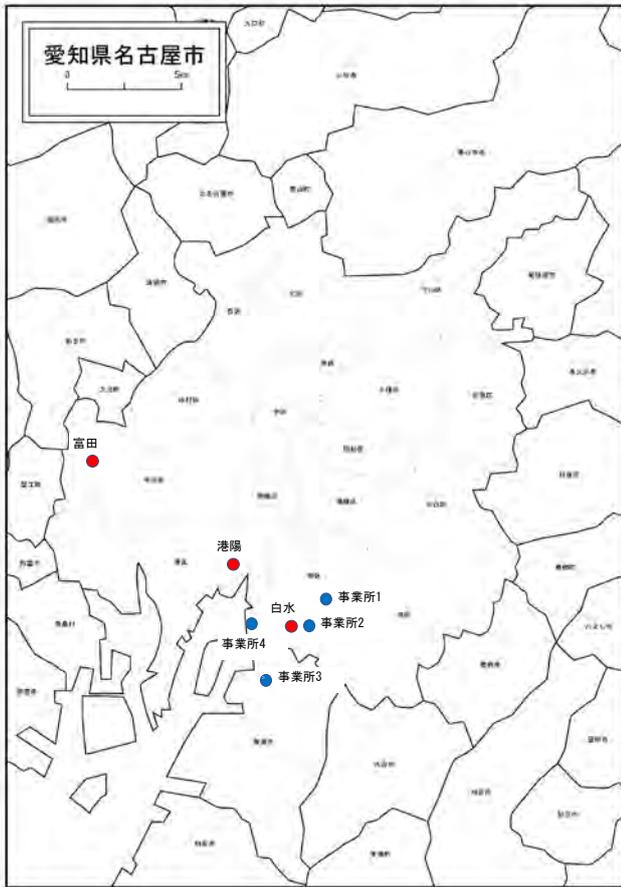


図1 調査地点および排出事業所の位置

2.2 調査期間

調査期間は平成15年4月～令和2年3月の17年間で、毎月1回24時間の試料採取を行った。

2.3 調査方法

有害大気汚染物質有害大気汚染物質測定方法マニュアルの第4部第2章「大気中の酸化エチレンおよび酸化プロピレンの測定方法」に従って以下の通り実施した。

臭化水素酸を含浸したグラファイトカーボン系吸着剤に大気試料を0.7L/minで24時間通気することで、エチレンオキシドを誘導体化して2-ブロモエタノールとし、またプロピレンオキシドを誘導体化して1-ブロモ-2-プロパノールおよび2-ブロモ-1-プロパノールとして採取した。採取した試料をトルエン/アセトニトリルで抽出し、キャピラリーカラム付きGC/MS-SIMで分析した。

3. 結果と考察

3.1 エチレンオキシドの経年変化・経月変化

大気中エチレンオキシド濃度の年平均値の地点別経年変化を図2に示す。この結果、大気中エチレンオキシド濃度は、平成22～23年ごろまでは減少傾向が認められるが、それ以降は横ばいとなっている。平成30年度の富田では10月および11月に原因不明の突発的高濃度が生じたためにこれまでで最も高い値となった。前述の平成30年度富田を除くと、3地点ともおおむね同様の経年変化を示し、地点間濃度差は小さかった。

エチレンオキシドの年平均値が有害性評価値の0.092 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過したのは、平成30年の富田を除くと平成19年度以前だけであり、近年はおおむね発がん性の危険がある濃度を記録していないことがわかる。

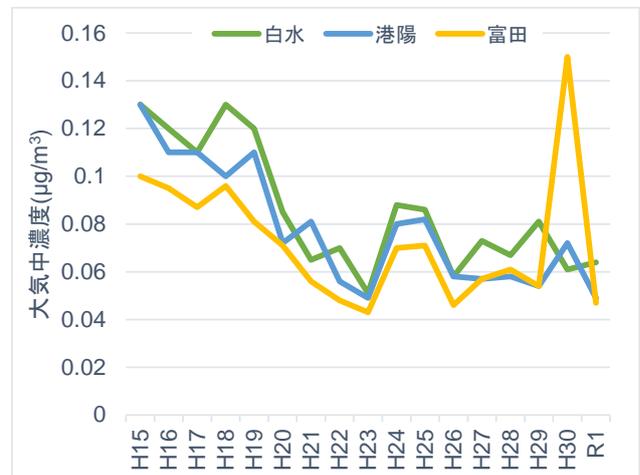


図2 エチレンオキシドの経年変化

次にエチレンオキシドの平成15年度～令和元年度の、月別平均値および月別中央値の推移を図3に示す。中央値を求めることで、突発的な高濃度事象の影響を小さくすることが可能となる。この結果、月別では3地点とも同様の推移を示し、春期に上昇し夏期にやや減少し、秋期に一年で最も高濃度となり、冬期に一年で最も低濃度となる傾向を示した。中央値で見ると大気中濃度は高い方から白水、港陽、富田となった。また、富田では秋期に平均値と中央値の差が大きいが、これは平成30年度の突発的高濃度の影響を強く受けていると示唆される。

大気中のエチレンオキシドは、特定の発生源の影響ではなく、比較的名古屋市内の広い範囲で分布しており、光化学反応による二次生成が寄与している可能性が示唆される。これは春期および秋期に高濃度となることや、有害大気汚染物質として同時に測定しているアルデヒド類濃度も同様の傾向を示すことから示唆される。

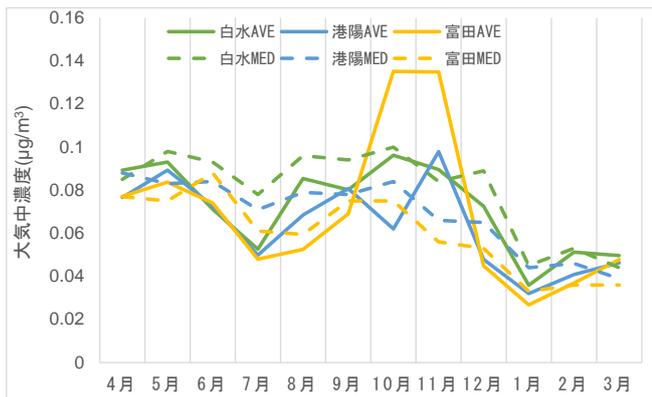


図3 エチレンオキシドの月別推移

3.2 プロピレンオキシドの経年変化・経月変化

大気中プロピレンオキシド濃度の経年変化を図4に示す。この結果、プロピレンオキシドもエチレンオキシドと同様平成22～23年ごろまでは減少傾向であるが、それ以降は横ばいとなっている。白水では近年やや増加傾向も認められた。名古屋市南部では近年大気中の光化学オキシダント濃度が増加しており⁶⁾、光化学反応による二次生成の寄与が大きくなった可能性がある。またエチレンオキシドで見られたような、平成30年の富田における突発的な高濃度は認められなかった。

地点別では、港陽と富田はほぼ同様の推移を示したが、白水は他の2地点よりも高濃度で推移しており地点間濃度差が大きくなった。これは、PRTR法によるプロピレンオキシドの届出排出事業所が、白水近傍に多く存在しているためだと考えられる。

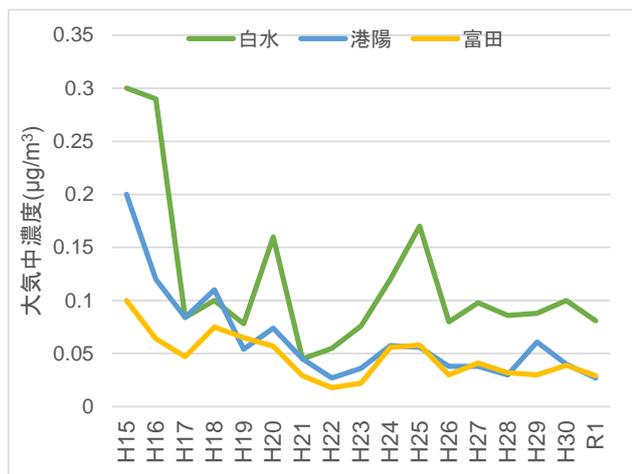


図4 プロピレンオキシドの経年変化

次にプロピレンオキシドの平均値および中央値の月別推移を図5に示す。この結果、プロピレンオキシドはエチレンオキシド同様冬期に低濃度となる傾向は認められたが、その他の時期は3地点で同様の傾向は認められな

かった。冬期に比べ他の時期で高い濃度となっていることから、プロピレンオキシドについても光化学反応による二次生成の寄与があると示唆される。

また、白水では8月を中心に高濃度となることが多かったが、これは調査地点の近傍に存在する発生源からの大気への排出の影響を強く受けている可能性が示唆された。港陽および富田では平均値と中央値の差が小さく、発生源の影響をほとんど受けていないと考えられた。

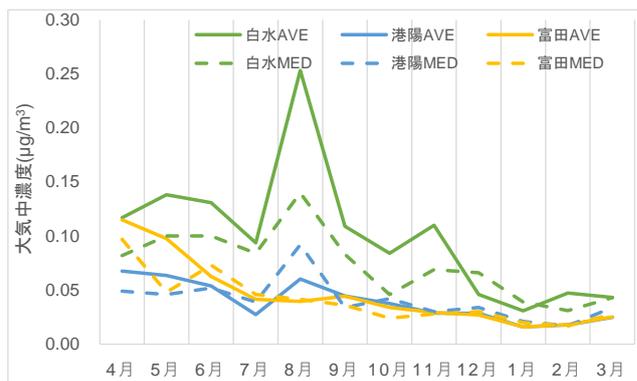


図5 プロピレンオキシドの月別推移

3.3 エチレンオキシドとプロピレンオキシドの比較

図6に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの大気中濃度の比較を季節別および地点別に示す。また図中に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの相関係数をRで示す。この結果、白水では相関が低かったが、港陽では比較的高い相関が認められた。富田は相関係数が低かったが、これは平成30年10～11月にエチレンオキシドが突発的高濃度を示した影響が強く出たためであると考えられる。

季節別では、突発的高濃度は夏期および秋期に出現していることが分かった。特に突発的高濃度の出現頻度の高い白水では、近傍にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの個別の発生源があるために、一般的に風下にあたる夏期から秋期で変動傾向が異なっており、相関が低くなったものと考えられるが、風向風速等との関連性については今後の課題としていきたい。

エチレンオキシドの有害性評価値である $0.092 \mu\text{g}/\text{m}^3$ よりも高濃度となったのは、白水で86回、港陽で55回、富田で45回となっており、やはり近傍に発生源の多い白水で超過した回数が多い結果となった。

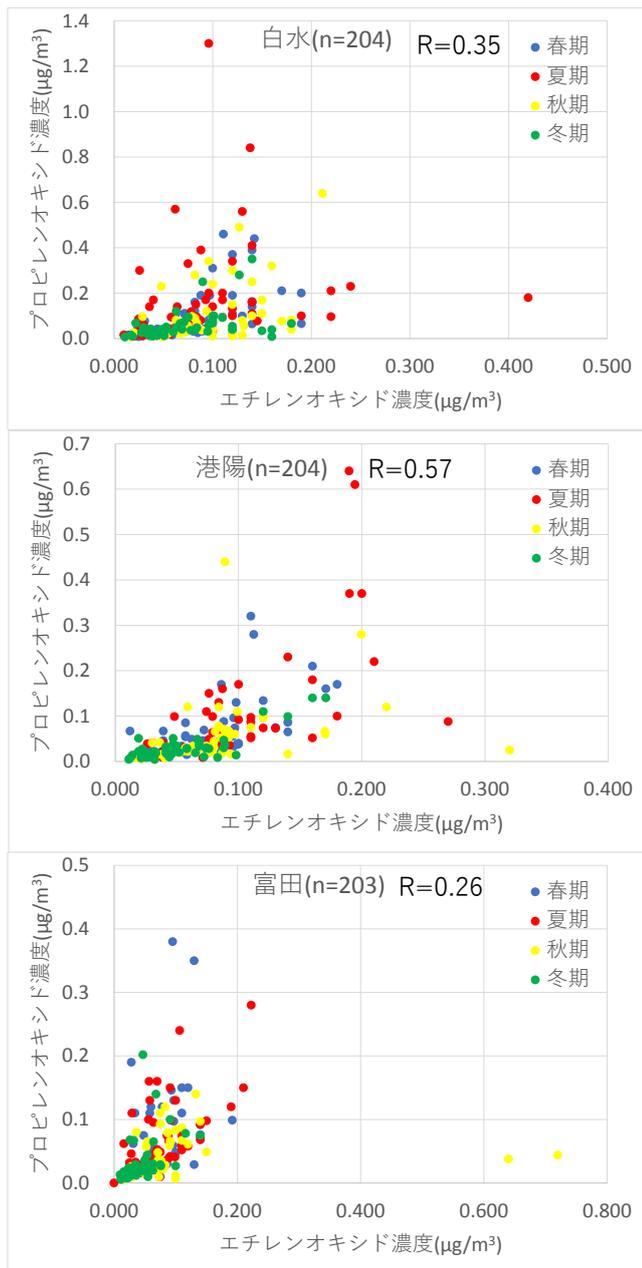


図6 エチレンオキシド濃度とプロピレンオキシド濃度の相関

3.4 PRTR法による排出量との比較

図1の発生源1～4におけるエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの大気への届出排出量の推移を図7の積上げグラフで示す。また併せて白水における年平均濃度の推移を図7の折れ線グラフで示す。

この結果、PRTR法における届出排出量は、エチレンオキシドは平成17～18年に大幅に減少して以降は低いレベルで推移している。プロピレンオキシドは平成16年度に大幅に減少したのち、平成20年度まで続けて減少して以降はほぼ横ばいである。

白水における大気中濃度との比較では、エチレンオキ

シドは排出量の減少と同様に大気中濃度も減少し近年は横ばいで推移しているが、減少幅は年間排出量の大幅な減少と比べて小さい傾向が認められた。全国でのPRTR届出排出量と届出外排出量の比が名古屋市でも同様であると仮定すると、名古屋市の届出排出量と届出外排出量の比は70：30となり、平成30年度は届出排出量960kgに対し、約410kgの届出外の排出があったことになる。以上から大気中濃度の減少幅が小さい原因として、届出外の発生源や、光化学反応による二次生成が一定程度寄与している可能性が示唆された。

プロピレンオキシドについては、濃度の減少幅は届出排出量と同様に大きくなった一方、平成23年度以降の排出量は横ばいであるのに対し大気中濃度がやや増加傾向にあること等の排出量と一致していない点もみられることから、光化学反応による二次生成が増加している可能性が示唆された。

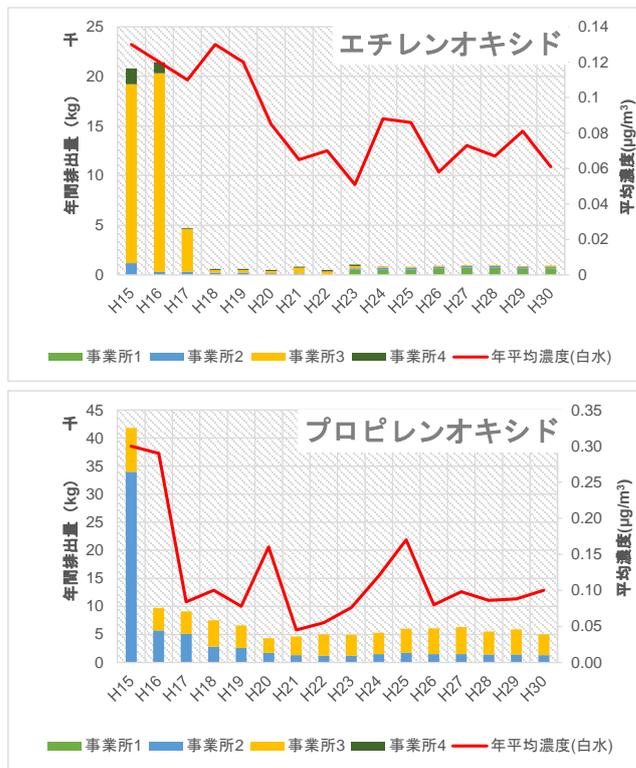


図7 PRTR法における排出量と大気中濃度の比較

4. まとめ

平成15年度より名古屋市で継続して大気中濃度を測定している、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのオキシド類2物質について、大気中濃度の経年変化、オキシド類同士の相関およびPRTR法における排出量との関連性について解析を行った。

エチレンオキシドの大気中濃度は経年的に減少傾向にあるが近年は横ばいで推移している。季節別では春期と秋期に高濃度となる傾向があった。また地点別では発生

源近傍の白水で最も高濃度となったが、地点差はそれほど大きくなく、光化学反応による二次生成も寄与している可能性が示唆された。

プロピレンオキシドは経年的に減少傾向であるが、やはり近年は横ばいであり、白水ではやや増加傾向も認められた。地点別では白水が他の2地点よりも明確な高濃度で推移しており、近傍の発生源の影響を強く受けている可能性が示唆された。またプロピレンオキシドはエチレンオキシドほど季節差が明確ではないが、冬期に比べ他の時期でやや高い濃度となっていることから、やはり光化学反応による二次生成が寄与している可能性が示唆された。

エチレンオキシドとプロピレンオキシドの比較では、白水および富田では相関が低かったが、港陽では比較的高い相関が認められた。ただし富田は平成30年の突発的高濃度の影響を強く受けている可能性が高いと思われた。

また白水では、近傍にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの個別の発生源があるために、風下にあたる夏期から秋期で突発的高濃度の出現頻度が高くなったと考えられる。

PRTR法における排出量との比較では、両物質ともよい関連性を示しているが、エチレンオキシドでは大気中濃度が届出量の減少幅と比べて小さいことや、プロピレンオキシドの大気中濃度が近年やや増加傾向にあることから、今後も大気中濃度の推移を注視する必要がある。

また、発生源近傍に近い白水で、プロピレンオキシドが突発的に高濃度となる事例は、原因が近傍の事業所である可能性が高いが、風向風速等気象条件との関連性も含め、今後も検証を行っていく必要がある。

5. 引用文献

- 1) 厚生労働省：優先評価化学物質のリスク評価（一次）人健康影響に係る評価Ⅱ 有害性情報の詳細資料「エチレンオキシド」, <https://www.mhlw.go.jp/content/11121000/000533916.pdf> (2020.12.1アクセス)
- 2) 環境省：PRTRインフォメーション広場, <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html> (2020.12.1アクセス)
- 3) 中島寛則：名古屋市における大気中オキサイド類濃度について. 名古屋市環境科学研究所報, **34**, 32-34, 2004
- 4) 中島寛則：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. 名古屋市環境科学研究所報, **39**, 25-30, 2009
- 5) 大野隆史, 山神真紀子, 中島寛則, 森健次, 池盛文数, 久恒邦裕：名古屋市における有害大気汚染物質濃度の20年間の経年変化. 名古屋市環境科学調査センター年報, **7**, 23-31, 2018
- 6) 山神真紀子：2010年度から2017年度における名古屋市の光化学オキシダント濃度の推移. 名古屋市環境科学調査センター年報, **7**, 15-18, 2018