

沖縄県内の大気汚染物質の調査

— 揮発性有機有害汚染物質 (45物質) について —

平良淳誠

Investigation of Volatile Organic Hazardous Air Pollutants (45 compounds) in Okinawa

Junsei TAIRA

Abstract : In order to investigate of the air atmosphere in Okinawa, volatile organic hazardous air pollutants were measured using pre-concentration of the sample-gas chromatography-mass spectrometer device. Investigation was conducted at Naha-shi (central city of Okinawa Island), Ozato-son (a suburb of Naha-shi), and Cape Hedo (forest area). Since there is not almost chemical factories in Okinawa that was observed few compounds or relatively low-levels of volatile organic compounds (VOCs). These values are less than average of Japan, but benzene was high-levels at Naha-shi. A weekly level of benzene at Naha-shi showed that reduce to weekend with decrease of a vehicle number, suggesting the cause of emission gas.

Key Words : Volatile Organic Compounds (VOCs), Air Pollution, Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS), Okinawa

I はじめに

有害大気汚染物質とは、従来問題となってきた窒素酸化物及び硫黄酸化物、浮遊粒子状物質以外の多種多様な大気汚染物質一般を指している。有害大気汚染物質は、発癌性、変異原性等の人の健康に影響を及ぼすおそれのある物質で、その発生源、排出形態も多種多様である。沖縄県には化学物質を製造、使用している工場は少なく、その規模も非常に小さい。車が主な交通手段であることから車両台数は多く、例えば平成11年度の車1両当たりの人口比は沖縄が1.6に対し神奈川2.2、大阪2.3である。この数字から全国的に1人当り車の所有台数の多い県といえる¹⁾。このことから沖縄県の揮発性有機化合物(VOCs)の発生源は車の排気ガスによるところが大きいことが予想される。

今回、沖縄県における大気中のVOCsの現況を把握するため、ハロゲン化炭化水素を含む45種類の揮発性有機有害大気汚染物質の一斉分析法を検討した。調査は県内で最も交通量の多い、人口の集中する那覇市と郊外の大里村(当研究所立地)、人的活動の影響をほとんど受けない沖縄本島最北端の辺戸岬で実施した。

II 方法

1. サンプリング法

大気試料の採取は6Lキャニスター (Silico-CanTM, RESTEX CORPORATION) を用いて、3.0 ml の流量で24時間行った。また一週間に亘るベンゼンの連続調査は同じく活性炭充填のパッシブガスタンク (柴田科学機器工業㈱) を用いた簡便法により実施した。

2. 分析条件

キャニスターによる大気試料分析のための検量線は、標準ガスHAPs-J44 (0.1 ppm) (住友精化㈱) から0, 25, 50, 100, 500, 1000, 5000 pptの濃度を調製して作成した。試料分析は、大気濃縮装置 (Entech 7000, Entech Instruments, INC.) とGC-MS (HP 5973, HEWLETT PACKARD) を接続した装置にカラム RTX-624 (60 m length, 320 µm ID, 1.80 µm film, UNIFLEX CO., LTD.) を使用して下記の条件で行った。

カラム温度 : 35 (10 min) で保持し、100 (5 /min) 及び220 (15 /min) で昇温

インターフェース温度 : 200

キャリアーガス : ヘリウム (99.9999 %)

イオン源温度：230

検出法：スキャンモード

パッシブガスチューブで採取した大気試料は、試料の吸着した活性炭を1.5 ml のバイアルに移し、1 ml の二硫化炭素で2時間抽出した。標準液は各濃度のベンゼン(水質試験用, 和光純薬工業株) に内部標準液トルエン D-8 (Merck) を添加して調製した。カラムはDB-1 (60m length, 250 μm ID, 1.0 μm film, J&W Scientific) を使用して、下記の条件で行った。

カラム温度：40 (5 min) で保持し、160 (10 /min) まで昇温

注入口温度：250

インターフェイス温度：280

注入法：1 μl, スピリット 20:1

キャリアーガス：ヘリウム (99.9999%)

イオン源：250

検出法：SIMモード, モニターイオン 78, 77

3. 調査地点

那覇市

中央公園 (1999年11月17日～18日)

国際通り (1999年11月17日～18日)

松 山 (1999年10月11～17日)

大里村 (2000年10月27日～28日)

辺戸岬 (1999年10月29日～30日)

III 結果

1. 分析法の検討

45物質のVOCsの分析に当たり、いくつかのカラムを検討した結果、6% cyanopropylphenylを充填したカラムRTX-624が図1のガスクロマトグラムに示したように分離上問題のない最適なカラムであったので、今回の分析に用いた。表1に今回測定した地点のVOCsの結果を示した。定量下限値は50 pptを6回、3度の異なる測定日で得られた結果のレンジで示した。25 pptについても検討したが、1,3-ブタジエン、クロロエタン、1,1-ジクロロエタン、3-クロロ-1-プロペンの成分が検出できなかった。

酸化エチレン(エチレンオキシド)は滅菌剤として病院などで使用されている物質で、大気中の濃度が懸念されている。最近この酸化エチレンを前述のHAPs-J44に添加した標準ガスが入手できたので、今回の分析条件で検討した。ガスクロマトグラムでは、臭化メタンの付け根に酸化エチレンのピークが検出され、フラグメントの違いにより分離でき、定量分析も十分に可能であった。しかし今回の条件では、100 ppt 以下の濃度での検出はできなかった。

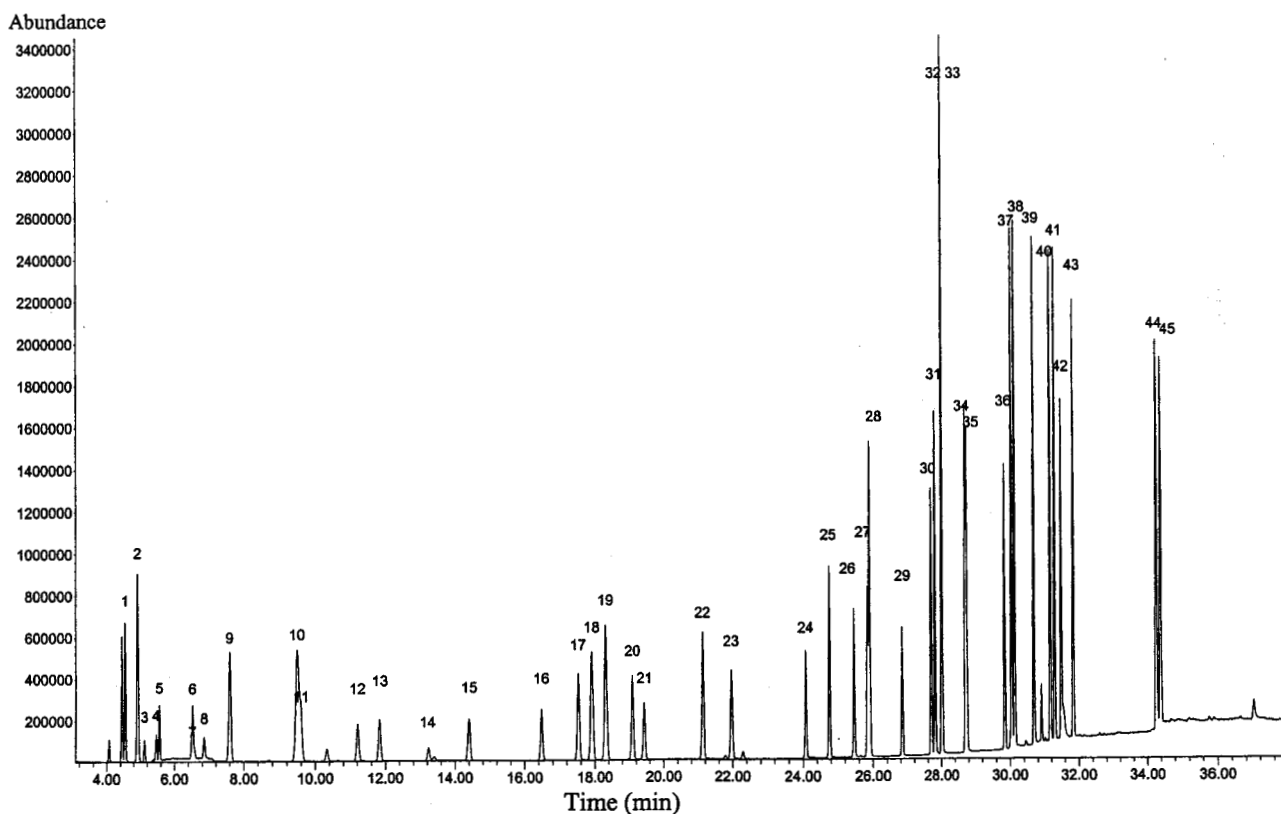


Fig.1 Gas chromatogram of volatile organic compounds of 45 in the HAPs-J44. Each number on peaks of gas chromatogram is correspondent to the compounds in Table 1.

Table 1. Volatile organic compounds of 45 in the air of Okinawa

unit: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Compounds	Rtention Time (min)	Monitering ion M/Z	Coefficient (r2)	Chuo-koen	Kokusai-dori	Ozato-son	Hedo-Cape
1) Freon12	4.55	85, 87	1.000	3.12	3.02	3.02	2.64
2) Freon 114	4.92	85, 135	1.000	0.21	0.19	0.11	0.19
3) Chloromethane	5.12	50, 52	1.000	1.29	1.22	1.36	1.59
4) Vinylchloride	5.46	62, 64	0.998	0.04	N.D.	N.D.	N.D.
5) 1,3-Butadiene	5.56	53, 54	0.996	0.09	0.17	N.D.	N.D.
6) Bromomethane	6.52	94, 96	1.000	0.04	0.03	N.D.	N.D.
7) Ethylene oxide	6.58	44, 43	0.980	N.T	N.T	N.T	N.T
8) Chloroethane	6.86	64, 66	0.999	0.08	N.D.	N.D.	N.D.
9) Freon11	7.6	101, 103	1.000	0.68	0.68	0.73	0.68
10) Freon113	9.5	151, 101	1.000	0.49	0.46	0.46	0.47
11) 1,1-Dichloroethene	9.6	96, 61	0.996	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
12) 3-Chloro-1-propene	11.22	76, 41	0.993	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
13) Dichloromethane	11.84	84, 86	0.999	0.37	0.87	0.17	N.D.
14) Acrylonitrile	13.23	52, 53	0.993	0.22	0.16	N.D.	N.D.
15) 1,1-Dichloroethane	14.41	63, 65	1.000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
16) cis-1,2-Dichloroethylene	16.48	96, 61	0.995	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
17) Chloroform	17.53	83, 85	0.996	0.14	0.16	0.07	0.27
18) 1,1,1-Trichloroethane	17.91	97, 99	1.000	N.D.	0.30	0.25	0.31
19) Carbontetrachloride	18.32	117, 120	1.000	0.67	0.64	0.37	0.63
20) Benzene	19.1	78, 78	0.996	2.79	9.01	0.69	0.22
21) 1,2-Dichloroethane	19.44	62, 64	0.999	0.17	0.17	0.10	0.18
22) Trichloroethylene	21.14	130, 132	0.997	0.08	0.07	N.D.	0.07
23) 1,2-Dichloropropane	21.97	63, 76	0.999	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
24) cis-1,3-Dichloropropene	24.08	75, 110	0.994	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
25) Toluene	24.75	91, 92	0.991	7.39	27.69	1.56	0.23
26) trans-1,3-Dichloropropene	25.46	75, 110	0.994	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
27) 1,1,2-Trichloroethane	25.84	97, 99	1.000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
28) Tetrachloroethylene	25.91	166, 164	1.000	0.17	0.19	N.D.	0.08
29) 1,2-Dibromoethane	26.84	107, 109	0.999	N.D.	0.08	N.D.	N.D.
30) Chlorobenzene	27.7	112, 77	0.999	0.04	0.05	N.D.	N.D.
31) Ethylbenzene	27.81	91, 107	0.992	1.44	4.73	0.29	0.13
32, 33) m,p-Xylene	28.02	91, 107	0.994	4.35	13.53	0.73	0.06
34) o-Xylene	28.7	91, 107	0.993	1.60	6.16	0.29	0.15
35) Styrene	28.75	104, 78	0.994	0.03	0.13	0.08	0.03
36) 1,1,2,2-Tetrachloroethane	29.85	83, 85	1.000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
37) 4-Ethyl toluene	30.05	105, 120	0.993	0.33	3.50	0.17	0.09
38) 1,3,5-Trimethylbenzene	30.13	105, 120	0.993	0.29	0.49	0.27	0.06
39) 1,2,4-Trimethylbenzene	30.68	105, 120	0.993	0.04	3.15	0.21	0.11
40) 1,3-Dichlorobenzene	31.16	146, 148	0.999	N.D.	0.04	N.D.	N.D.
41) 1,4-Dichlorobenzene	31.3	146, 148	0.998	0.32	0.66	N.D.	N.D.
42) Benzylchloride	31.49	91, 126	0.999	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
43) 1,2-Dichlorobenzene	31.84	146, 148	0.999	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
44) 1,2,4-Trichlorobenzene	34.25	180, 182	0.999	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
45) Hexachloro-1,3-butadiene	34.38	225, 227	1.000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: Not Detection

N.T.: Not Test

2. 沖縄県のVOCsの概況

表1に今回調査をした地点でのVOCs45物質の結果を示す。これまでに大気残留濃度の知られている塩化メタン(600 pptv)、フレオン11(300 pptv)、フレオン12(525 pptv)と比較をした場合(値は1993-1995年の地球平均値を示す)、沖縄県の大気中濃度もほぼ近い値であった。また表に示されるように県内のVOCsに特に際だって高い値のものはなかった。例えば、最優先取組物質の塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、ジクロロメタン、アクリロニトリル、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン等は何れも全国平均値以下であった²⁾。しかしながら、これら低い値のVOCsの中にあっ

て、那覇市内の国際通り沿いで測定したベンゼンは高い値を示した。

IV 考察

沖縄県の大気中に検出されるVOCsの数は少なく、検出されたものについても低い値か定量下限値以下であった。その理由として大量の化学物質を製造、使用している工場が県内には立地していないため、その発生源が少なく、その規模も小さいためだと思われる。近年、東アジア大陸からの大気汚染物質の輸送が、国内の酸性雨の原因になっているのではないかと示唆されているなかで、近隣に位置する沖縄県もその影響が懸念されるが、今回

の調査に限っては特に問題がなさそうである。アジア大陸で高濃度のVOCsの発生源があった場合、おそらくこれらの多くは大気中で紫外線により分解されるなど、その半減期は短いものと思われる。今回測定したVOCsについては毎月1度調査を実施しているので、その結果により考察が詳細にできるものと思われる。

沖縄県の大気中のVOCs濃度が低いレベルの中にあつて、交通量の多い那覇市。国際通りのベンゼンの値は高かった。那覇市の中心街を通る国際通りは、平成9年度の1日当たりの平均交通量が21631台である³⁾。車の排気ガスとベンゼンの因果関係を調べるため、那覇市内で1週間のベンゼンの連続調査を行った。図2に示されるようにベンゼンの濃度は週末の車両数の少ない曜日に低くなる傾向を示した。ここで金曜日の濃度が低いのは、台風の接近が影響しているものと思われる。一方、大里村、辺戸岬での交通量の少ない地域でのベンゼンの濃度はかなり低かった。即ち、沖縄県内のベンゼンの発生源は車の排気ガスが大きな要因になっていることを示唆している。

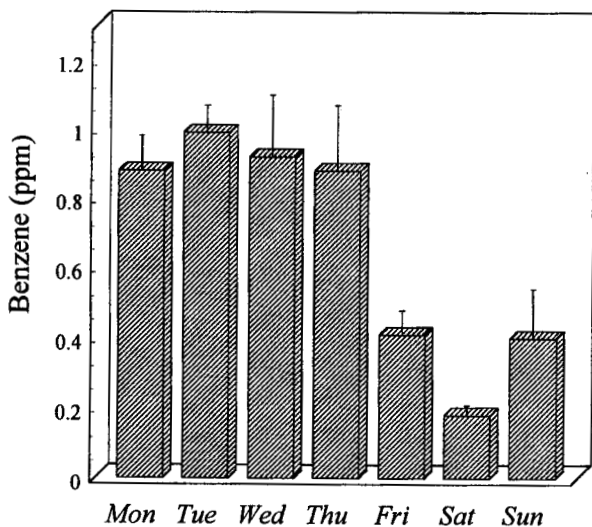


Fig.2 Change of benzene for a week at Naha-shi. Investigation was conducted at Matsuyama, Naha-shi on October 11-17 in 1998. Samples are taken by using 4 to 5 of passive gas tube and the data indicated as mean \pm SD.

V まとめ

1. 大気中に含まれるVOCs45物質について大気濃縮装置-GC/MSによる分析法を確立した。
2. 沖縄県内の那覇市、大里村、辺戸岬で調査を実施した。沖縄県はVOCsの発生源の工場が少なくその規模も小さい県であるため、検出されたVOCsの数は多くなかった。また検出されたものについても環境基準値及び全国平均値よりも低い値を示した。
3. 那覇市・国際通りで測定したベンゼン濃度は高く、これに反して大里村、辺戸岬の交通量の少ない地域では、ベンゼン濃度がかなり低い値を示した。これらの調査結果から、県内のベンゼンの発生源は車の排気ガスが大きな要因になっていることが示唆された。

<謝辞>

那覇市におけるベンゼンの調査に当り、サンプリングに御協力頂いた阿部義則、照屋奈津子の両研究員（沖縄県衛生環境研究所・環境生活部・保健化学室）に感謝します。また大気濃縮装置の導入に際し、懇切丁寧にご指導を頂いた落合伸夫 研究員（横河アナリティカルシステムズ株）に感謝します。

VI 参考文献

- 1) 沖縄総合事務局 陸運事務所, 平成11年度沖縄総合事務局業務概況 平成11年7月
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課, 平成11年度地方公共団体等における有害大気汚染物質モニタリング調査結果について
- 3) 沖縄総合事務局 開発建設部 道路建設課, 平成9年度 道路交通センサス 一般交通量調査箇所別基本表 (全国道路交通情勢調査)