

# 大気中有機塩素化合物の推移

## Transition of Atmospheric Halocarbons

竹内庸夫 唐牛聖文 植野裕

Tsuneo Takeuchi, Masafumi Karaushi, Yutaka Ueno

### 要 旨

1990年から、埼玉県内の浦和、熊谷、堂平の3地点において、大気中有機塩素化合物の環境調査を継続して実施している。

最近では、フロン113及び1,1,1-トリクロロエタンで、明らかな濃度の低下が見られ、特に1995年には、都市部と山間部の濃度差及び濃度の季節変動、時間変動が非常に小さくなった。しかし、フロン12、四塩化炭素については、概ね横ばいで推移している。

また、トリクロロエチレンについては、1993年まではほぼ横ばいの濃度であったものが、その後は上昇し、濃度の季節変動及び時間変動にも変化が見られるようになった。

環境濃度に表れている最近の変化と発生源との関係について考察した。

### 1 はじめに

有機塩素化合物は、有用な特性を持つために広範な用途に用いられ、低沸点のものは、化学原料、溶剤、洗剤、冷媒等に多量に使用されている。しかしながら、これらは、大気中へと排出されると、オゾン層破壊や地球温暖化を引き起こし、また、その有害性から、人体への影響が懸念されているものも多い。

オゾン層破壊に関しては、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」により、国際的な対策が進められつつある。わが国では、これを受けて1988年に制定された「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」により、オゾン層を破壊するといわれているいくつかの有機塩素化合物の生産量、消費量を段階的に削減するように規制されている。この中で、フロン11（以下、CFC11という）、フロン12（以下、CFC12という）、フロン113（以下、CFC113とい

う）、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素等については、1995年末までに全廃することが定められている。規制対象となっている物質の地球規模での動向を知るために、各国でバックグラウンド地域における濃度観測が行われているが<sup>1)</sup>、同時に、わが国の多くの地方自治体では、対策の効果を直接把握するために、地域内での環境濃度調査を実施している<sup>2) 3)</sup>。

また、有害性を持つトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンについては、水質の面からの規制が先行されてきたが、近年では、大気汚染物質としても法規制が進められつつある。1993年には、「大気環境指針」（暫定値）が定められたのに続き、1996年に改正された大気汚染防止法の中で新たに規定された有害大気汚染物質対策では、優先取り組み物質に指定されている。

このような状況の下、当所では、揮発性有機塩素化合物の環境濃度のモニタリング調査を1990年から継続して実施している。このうち、CFC11、CFC12、CFC113、

1, 1, 1-トリクロロエタン及び四塩化炭素の挙動については既に報告した<sup>4)</sup>。ここでは、これらのその後の調査結果に加え、最近興味ある傾向を示しているトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンについて、これまでの調査結果をまとめ、考察を加えたので報告する。

## 2 調査方法

調査地点は、図1に示す3地点である。埼玉県内の都市部の代表として、県南の浦和では当所(4階建て)の屋上で、県北の熊谷では熊谷市役所(8階建て)の屋上で調査を行った。また、県内におけるバックグラウンド地点として選定した堂平では、標高876mの堂平山の山頂付近南側に位置する大気汚染常時監視測定局(東秩父村、標高840m)の前庭で行った。



図1 調査地点

試料は、毎月2回、原則として1日と15日に、浦和(9時)、堂平(12時ごろ)、熊谷(14時ごろ)の順で、内容積2lのステンレス製真空ビンを用いて瞬間的に採取した。また、1992年からは、浦和において13時及び17時にも試料を採取した。

分析はガスクロマトグラフにより行った。ガスクロマトグラフの分析条件は表1のとおりである。

なお、試料採取が短時間であるために、得られた測定値には異常に高濃度となる値が含まれる。ここでは、代表的な傾向を知るために、これをGrubbs法による検定<sup>5)</sup>を行った上で棄却した後、解析に供した。また、以下、「年」とは、4月から翌年3月までの1年をいう。

表1 ガスクロマトグラフ分析条件

項目	条件
カラム	DB-5 0.53 mm×30 m
温度	38°C(8min) - 92°C(4°C/min昇温)
キャリアガス	He 1.9 ml/min
メイクアップガス	N <sub>2</sub> 40 ml/min
検出器	ECD 0.5 nA 150°C
試料注入	200 ml(液体酸素による冷却濃縮)

## 3 調査結果及び考察

### 3・1 環境濃度の推移

1990年から1995年までの測定結果を図2に示す。

CFC11, CFC113及び1, 1, 1-トリクロロエタンについては、1991年をピークに濃度の低下傾向を見せていた。都市部の方が山間部よりこの傾向が強くなっていた。日本国内のバックグラウンドと考えられる北海道の調査<sup>9)</sup>では、CFC11, CFC12, CFC113及び四塩化炭素は、上昇傾向の鈍化が見られ、1, 1, 1-トリクロロエタンでは、やや低下に転じたところである。したがって、フロン対策の効果が都市部において、より明瞭に表れているといえる。しかしながら、CFC12及び四塩化炭素については、未だ減少傾向は見られなかった。

前報では、1992年までの調査結果を用い、地点間で見られる挙動について、次のようにまとめた<sup>4)</sup>。

- 広範囲に分布しているCFC11, CFC12及び四塩化炭素は、都市部と山間部の差が小さく、各地点ともほぼ同じ傾向で濃度変動している。

- 県内に局在化した発生源が存在するために、近傍の発生源の影響を受けるCFC113及び1, 1, 1-トリクロロエタンは、都市部と山間部の差が大きく、浦和と熊谷の間でも異なった傾向で濃度変動している。

1995年現在も、この傾向は継続していた。しかし、CFC113及び1, 1, 1-トリクロロエタンは、都市部における濃度低下が著しいため、1993年頃までと比べると、都市部と山間部の間の濃度差が小さくなっていた。

トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンについては、上で挙げた物質とは異なった推移を示していた。トリクロロエチレンは、熊谷及び堂平ではほぼ横ばいであるのに対して、浦和では、1993年以降濃度が上昇していた。テトラクロロエチレンは、各地点ともほぼ横ばいであるが、浦和だけが特に濃度が高く、変動も大きかった。

### 3・2 季節変動

地点ごとに6年間の月別平均濃度を計算し、季節変化を表したものを図3に示す。

有機塩素化合物濃度は、夏季より冬季に高くなる傾向があるといわれているが<sup>2)</sup>、ここでは一様な傾向は得られなかった。冬季の濃度が高くなる傾向を示したのは、浦和におけるCFC12, 1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンであるが、テトラクロロエチレン以外は、冬季と夏季の濃度差が

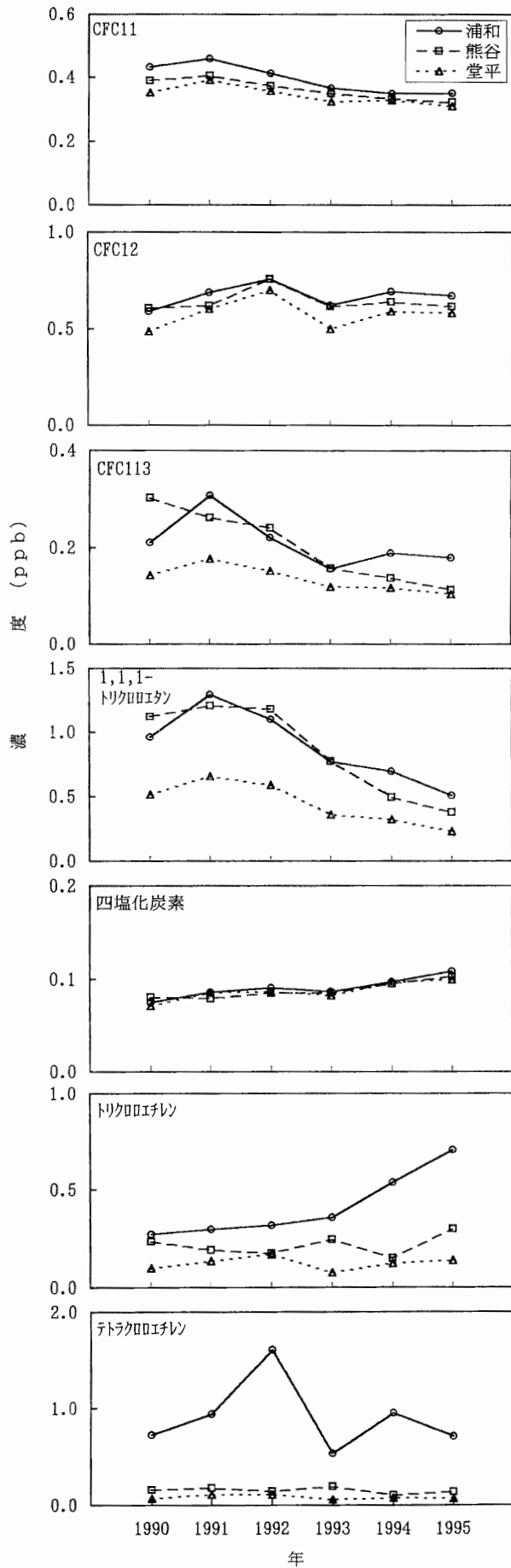


図2 各物質の地点別年間平均濃度の推移

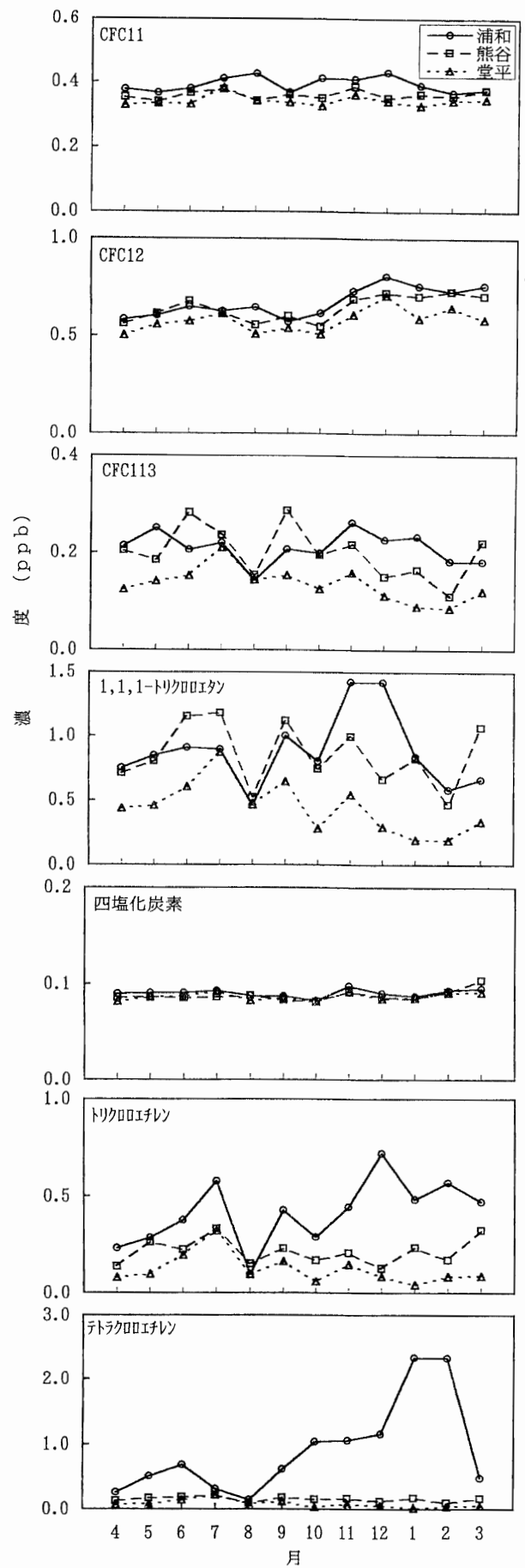


図3 各物質濃度の季節変化

小さかった。浦和と熊谷におけるそれ以外の物質では、明らかな季節変動は見られなかった。これは、濃度が高くなっている地点、物質については、気象要因の影響を受けているが、CFC11、四塩化炭素等については、大規模な発生源から離れた地域では、平面的かつ立体的に広範囲な分布をしているために、風向や大気安定度などの気象要因の影響を受けにくいためであると考えられる。

堂平においても、同様にCFC11、CFC12、四塩化炭素には特に季節変動は見られなかった。しかし、CFC113、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンには、逆に春から秋にかけて濃度が高く変動も大きくなり、冬には低濃度になる特徴的な季節変動が見られた。これらの物質について、堂平における全調査期間内の濃度推移を図4に示す。

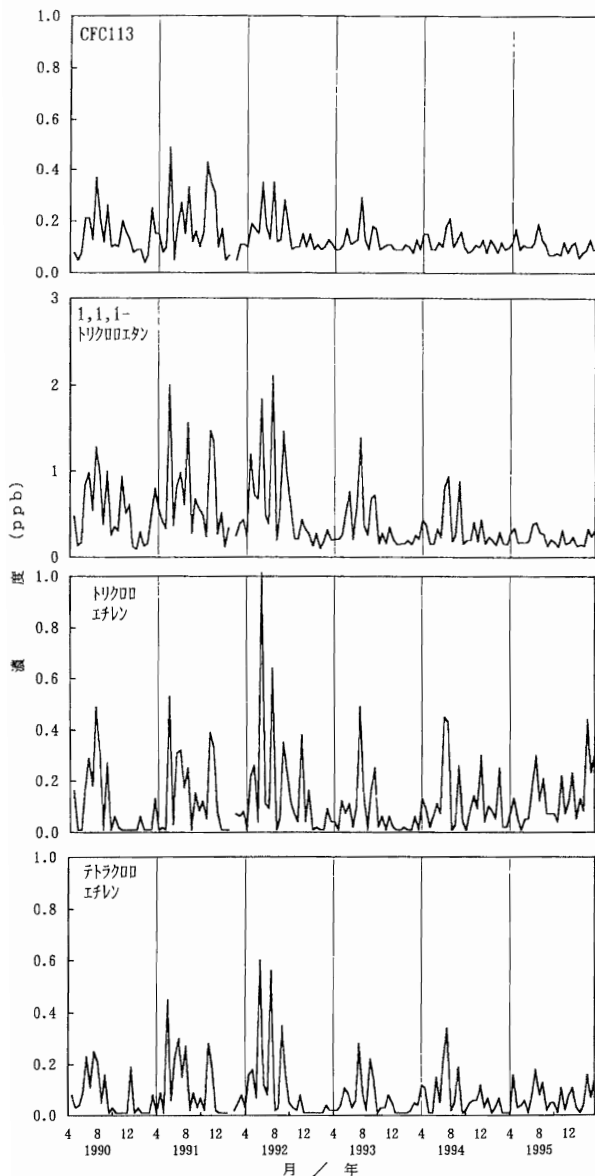


図4 全調査期間中の堂平における濃度推移

これは、堂平では冬季に、これらの発生源が少ない西北西からの風向のみが卓越する<sup>7)</sup>ためと考えられる。また、堂平が高所にあるので、発生源の存在する都市部に溜まった汚染物質が、冬季には拡散が抑えられることも原因として考えられる。

CFC113及び1,1,1-トリクロロエタンは、春から秋にかけての濃度が低下してきているので、1995年には、年間を通じて、それまでの冬季の濃度レベルになっていた。これに対し、トリクロロエチレンでは、1994年から冬季の濃度低下が見られなくなっており、この期間に挙動の変化が起きていることが示唆される。

### 3・3 時間変動

1992年から1995年までの浦和における9時、13時及び17時の測定値の平均値を表2に示す。

表2 浦和における時刻別濃度

物質名	濃度 (ppb)		
	9:00	13:00	17:00
CFC11	0.37	0.36	0.37
CFC12	0.69	0.67	0.72
CFC113	0.19	0.18	0.20
1,1,1-トリクロロエタン	0.77	0.73	1.11
四塩化炭素	0.095	0.095	0.097
トリクロロエチレン	0.48	0.39	0.75
テトラクロロエチレン	0.95	0.30	0.41

1992年から1995年までの平均値

CFC11、CFC12、CFC113及び四塩化炭素では、時刻による濃度差が小さいのに比べ、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンでは、明らかな濃度変化が見られた。これらは、いずれも日中に濃度が下がり、1,1,1-トリクロロエタンとトリクロロエチレンでは夕方に、テトラクロロエチレンでは朝方に濃度が上がっていた。日中濃度が低下する傾向は、大気安定度などの気象要因によるものがあると考えられるが、ここで見られる傾向の異なる大きな時間変動は、発生源からの排出状況に由来するところが大きいであろう。

時間変動の大きいこれら3物質について、変動の経年変化を図5に示す。

1,1,1-トリクロロエタンの濃度は、いずれの時刻についても低下傾向であるが、17時の濃度が特に大きく低下しており、1995年には、時刻による濃度差があまり見られなくなっていた。トリクロロエチレンでは、3・1で浦和の9時の濃度を使用して述べたように、朝方の濃度は、上昇傾向であるが、逆に、夕方の濃度

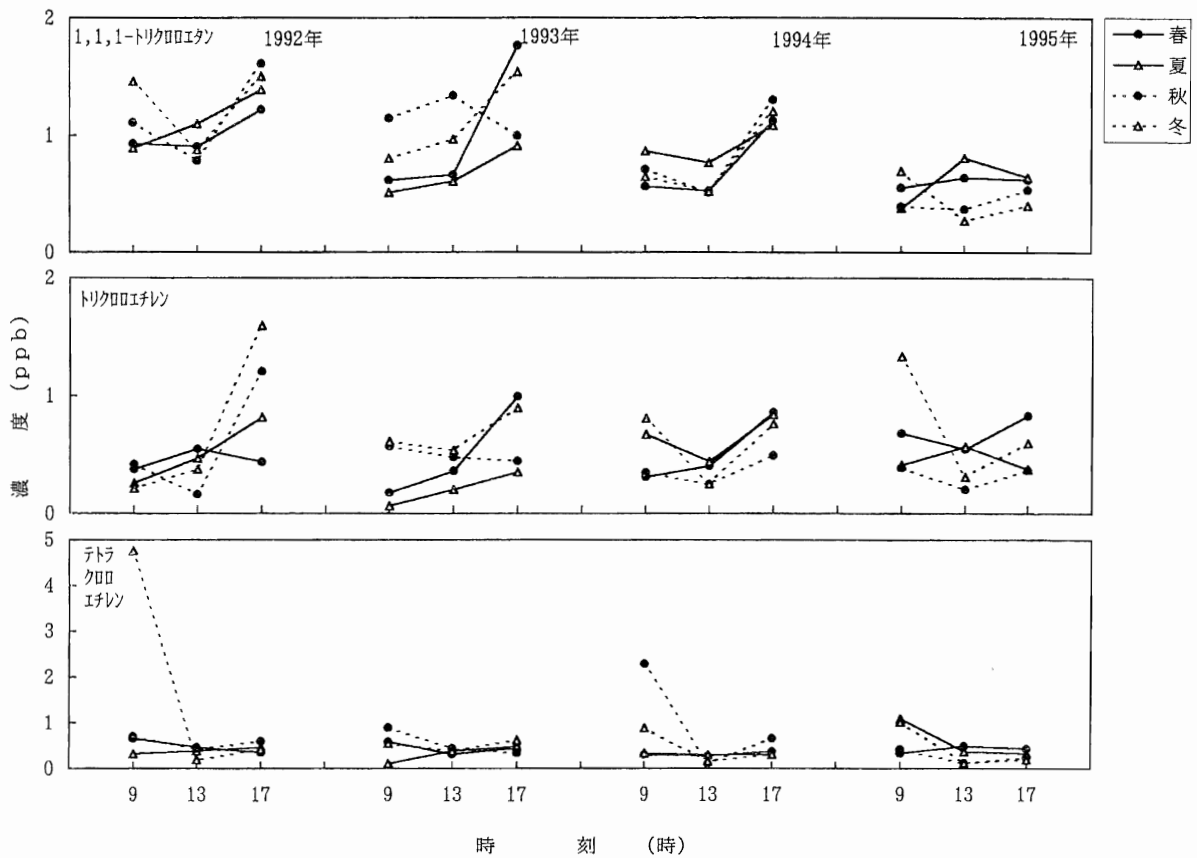


図5 採取時刻別濃度

は低下しており、時間変動に変化が見られた。1992年から1993年にかけての夕方の濃度低下が大きいですが、これ以降の3年間で、3つの時刻の濃度を合わせて評価すると、やはり上昇傾向であった。テトラクロロエチレンについては、日中と夕方の濃度は、変動が小さかった。それに対して、朝方の濃度は非常に高く、変動も大きくなっており、長期的な傾向を知ることはできなかった。テトラクロロエチレンは、主に洗浄用途に用いられる1,1,1-トリクロロエタン及びトリクロロエチレンと異なり、主な用途はクリーニングであり、この用途の違いが時間変動の差に表れていると考えられる。

3・1及び3・2では、浦和の測定値として、調査開始当初から試料採取を続けている9時のものを使用した。しかし、堂平、熊谷では、試料をそれぞれ12時ごろ、14時ごろに採取しているため、時間帯の差も考慮しなければならない。浦和における9時と13時の値を比べると、CFC11、CFC12、CFC113及び四塩化炭素は、あまり差がないため、両者の値を同等に評価することができる。1,1,1-トリクロロエタンとトリクロロエチレンについては、平均的には9時の値よりも13時の値の方が、低くなっているが、長期的な推移や地域間の濃度レベルを見るとときには、問題がないといえる。

しかし、テトラクロロエチレンについては、9時の値が極めて高いので、単純にこの値をもって地域間の特徴を評価することは問題であろう。そこで、浦和の13時の値を用いて、ほかの地点と比べてみると、浦和、熊谷、堂平の順での濃度レベルの差は明らかにあるものの、浦和と熊谷の差は小さくなり、また、浦和では、最近やや濃度が低下している傾向が表れていた。

### 3・4 発生源の状況

CFC11、CFC12及び四塩化炭素は、発泡剤、冷媒、化学原料等として使用され、県内での局地的な大量排出はあまり考えられない<sup>4)</sup>。しかし、CFC113、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは、多くの事業所で多量に排出されていると考えられ、県内にも使用事業所は多数存在する。このうち、使用量が多い1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンについて、国内の供給量の推移を図6に示す<sup>8)</sup>。1,1,1-トリクロロエタンは、1993年から急激に供給量が減少している。また、同じ時期にトリクロロエチレンは、それまでの減少傾向から増加傾向へと転じている。テトラクロロエチレンは、緩やかな減少が続いている。

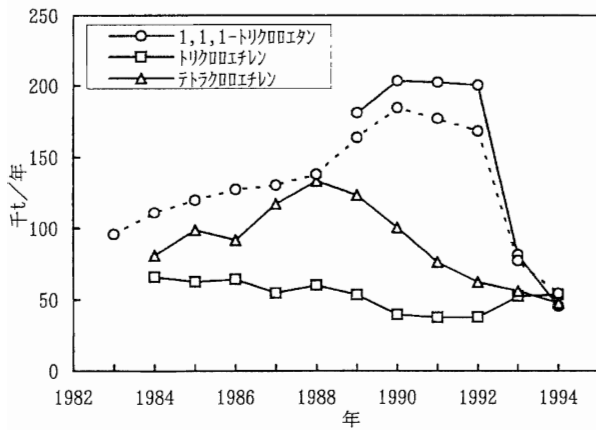


図6 有機塩素系洗浄剤の国内供給量の推移

文献<sup>8)</sup>から(生産量+輸入量-輸出量)により求めたもの  
1,1,1-トリクロロエタンの輸出入量のデータが一部ないため、破線に生産量を示す。

1,1,1-トリクロロエタンの環境濃度を見ると、高濃度の出現が減ったことにより、都市部の濃度が低下し、季節変動及び時間変動が小さくなっていったが、これは、1995年末の全廃に向けた供給量の減少の時期と一致する。脱1,1,1-トリクロロエタン対策としては、無洗浄、代替技術、代替洗浄剤等が挙げられている。この代替洗浄剤の一つの選択肢として、一時的にトリクロロエチレンを主とした塩素系洗浄剤への転換を実施している事業所が相当数あり<sup>9)</sup>、このことが供給量の増加、さらには、最近の環境濃度の上昇、季節変動及び時間変動の変化へと波及していると考えられる。

ここで、1994年における、県内の主な使用事業所の分布を図7に示す<sup>10)</sup>。1,1,1-トリクロロエタンの使用事業所は県南と県北の都市域にそれぞれ局在化して存在し、トリクロロエチレンの使用事業所は、堂平の西側にも存在する分布となっている。県外も含めた西側の地域にある事業所からの排出状況が、1994年以降の堂平における冬季濃度の変化に関係していることが考えられる。また、テトラクロロエチレンの使用事業所は県南地域に多く、このことが浦和において高濃度が多く出現する原因と考えられる。

#### 4 まとめ

1990年から1995年までの6年間の大気中有機塩素化合物の環境調査により、オゾン層破壊物質である特定フロン等について、都市域での最近の濃度推移が把握できた。CFC113及び1,1,1-トリクロロエタンでは、明らかな濃度の低下が見られ、特に1995年には、それまでは大きかった都市部と山間部の濃度差及び時間帯や季節による濃度差が非常に小さくなった。これは、オ

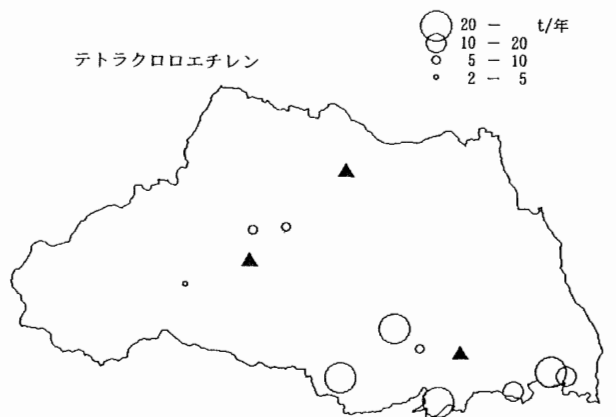
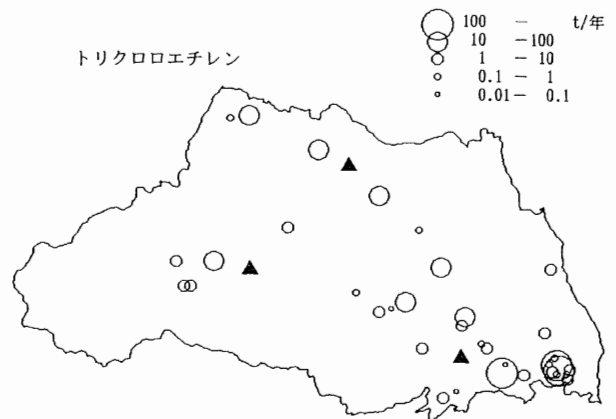
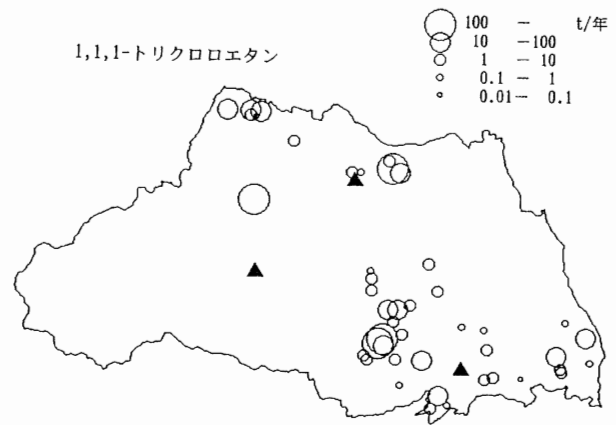


図7 埼玉県内の主な使用事業所の規模別分布(1994年)

▲:調査地点

ゾン層保護を目的とした対策が効果を発揮し、使用事業所からの排出が削減されたため、都市域では近傍の発生源の影響を大きく受けるこれらの物質の濃度に反映したものと考えられる。CFC12、四塩化炭素については、概ね横ばいで推移しており、6年間程度の観測では、対策の効果は明瞭には表れていない。

また、従来、脱脂洗浄の洗浄剤やクリーニング用途の溶剤として使用されてきたトリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンに関しては、1980年代から主に

水質汚濁防止の観点から規制され、より有害性の低い1,1,1-トリクロロエタン等への転換を実施しながら使用量の削減が図られてきた。このうち、トリクロロエチレンについては、1993年までの環境濃度はほぼ横ばいであったが、その後は上昇し、濃度変動にも変化が見られた。1,1,1-トリクロロエタンが全廃されるために、再びトリクロロエチレンへの転換が行われる事例があり、この影響が環境濃度に反映していると考えられる。

## 文 献

- 1) 木村正伸：オゾン層破壊の現状と対策に関する最近の動向，P P M，27(5)，64-72，1996.
- 2) 中西基晴ら：千葉県における大気中の有機塩素系化合物濃度，千葉県環境研究所研究報告，〔27〕，45-53，1995.
- 3) 長谷川敦子ら：神奈川県臨海地区におけるフロン及び有機塩素系物質の環境濃度調査，第37回大気環境学会年会講演要旨集，587，1996.
- 4) 竹内庸夫ら：埼玉県における大気中フロン類の挙動，埼玉県公害センター研究報告，〔20〕，26-33，1993.
- 5) 環境測定分析法編集委員会：環境測定分析法註解<第1巻>，日本環境測定分析協会，193-197，1984.
- 6) 環境庁：平成7年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書，39-44，1996.
- 7) 埼玉県環境部：大気汚染常時監視測定結果報告書（平成6年度），352，1995.
- 8) 化学工業日報社：化学商品シリーズ，化学工業日報社，1985-1996.
- 9) 埼玉県中小企業振興公社：特定フロン等使用実態追跡調査報告書，12，1996.
- 10) 埼玉県環境部環境推進課調べ（非公開）より作図.