

ノート

大気中の酸化エチレン及び酸化プロピレンの状況

佐来栄治, 西山 亨

Behavior of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Ambient Air

Eiji SARAI and Tooru NISHIYAMA

有害大気汚染物質調査として三重県北中部地域の6地点で毎月1回実施している酸化エチレンと同時に測定可能な酸化プロピレンの平成12年6月から5年間の調査結果について経年変化等の検討を行った。その結果、酸化エチレンの年平均値は $0.046 \sim 0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度範囲にあり、全国の年平均値 $0.090 \sim 0.099 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同程度かやや低い値であった。また、酸化プロピレンの年平均値は $0.037 \sim 0.064 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 濃度範囲にあった。

国で公表された都道府県のPRTRデータを基に作成された三重県内の平成14年度～平成16年度の酸化エチレンの大気濃度と今回の結果(年間平均値)を比較したところ各地点とも同程度の濃度であった。

キーワード：有害大気汚染物質調査, ORBO78, 酸化エチレン, 酸化プロピレン

はじめに

平成8年度に中央環境審議会は、「有害大気汚染物質に該当する可能性のある物質」(234物質)と特に優先的に対策に取り組むべき物質(「優先取組物質」)22物質を明らかにした。その答申を受け、平成8年の大気汚染防止法の一部改正により、各地方自治体では有害大気汚染物質調査を開始している。三重県でも、平成9年度より有害大気汚染物質調査を行い現在19物質について測定を実施し報告を行って来ている。今回その有害大気汚染物質調査の中で、平成12年6月から測定を開始した酸化エチレンと同時に測定可能な酸化プロピレンの平成17年3月までの約5年間の測定結果について、経年変化等の検討を行ったので報告する。

調査方法

1. 調査地点

図1および表1に示す三重県北中部地域の大気常時監視局6局と当保健環境研究部で調査を行った。



図1 調査地点

表 1 調査地点

地点名	測定局の区分
① (地点A) 桑名市上野浄水場	一般環境
② (地点B) 四日市北高校(現 北星高杉)	一般環境
④ (地点D) 亀山みなみ保育園	一般環境
⑤ (地点E) 津西が丘小学校	一般環境
⑥ (地点F) 名張小学校	一般環境
⑦ (地点G) 国道23号三雲	沿道
③ (地点C) 保健環境研究部	

2. 調査概要

・調査期間 平成12年6月～平成17年3月まで月1回サンプリングを行った。保健環境研究部については、平成14年4月～平成16年3月まで毎月4日連続(1回のみ3日連続)サンプリングを行った。

・調査対象物質 酸化エチレン, 酸化プロピレン

3. 採取・分析方法

3.1 試料採取 グラファイトカーボン系吸着剤 (Carboxen)に臭化水素酸を含浸させたORBO78 (SUPELCO社製)捕集管に大気試料を0.7L/minで24時間通気し、酸化エチレン, 酸化プロピレンを誘導体化して捕集を行った。

3.2 分析 酸化エチレンは、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成11年3月)¹⁾に従って分析を行った。酸化プロピレンは平成7年度化学物質分析法開発調査報告書²⁾を参考に分析を行った。捕集管に採取した試料をバイアル瓶に取り、トルエン:アセトニトリル(1:1)1mLを加えて抽出し、炭酸ナトリウム0.2gを用いて中和

表 2 GC/MSの分析条件

GC/MS : HP5890 + HP5971
 カラム : SUPELLOWAXTM-10
 (0.25mm × 30m, 0.25μm)
 カラム温度 : 50℃(1min) - 10℃/min - 220℃
 (5min)
 キャリアーガス : He 52kpa (constant flow)
 注入方法 : スプリットレス
 (purge on time 1min)
 注入口温度 : 250℃
 検出モード : SIM
 モニターイオン
 2-プロモエタノール : 31, 45
 1-プロモ-2-プロパノール : 45, 31
 2-プロモ-1-プロパノール : 59, 31
 2-プロモエタノール-d₄ : 49

し、1日放置後、内部標準(2-プロモエタノール-d₄)を添加・攪拌・静置後、上澄み液を2μL注入し、ガスクロマトグラム質量分析計(GC/MS)で分析を行った。分析条件は表2に示した。なお、酸化エチレンは、2-プロモエタノール、酸化プロピレンは、1-プロモ-2-プロパノール、2-プロモ-1-プロパノールの定量を行った。

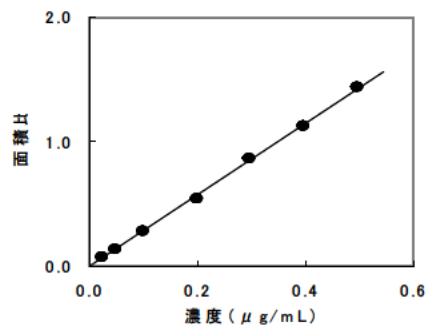


図 2-1 酸化エチレン検量線

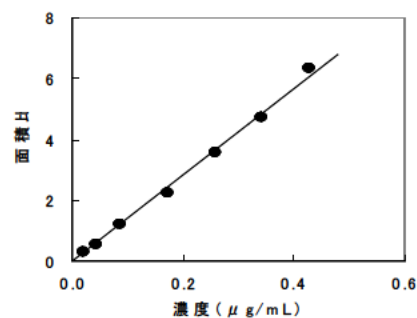


図 2-2 酸化プロピレン
(1-プロモ-2-プロパノール) 検量線

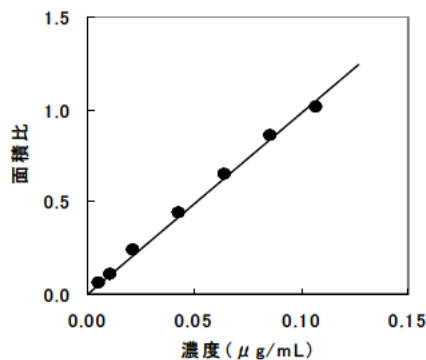


図 2-3 酸化プロピレン
(2-プロモ-1-プロパノール) 検量線

結果および考察

1. 調査結果

1.1 検量線及び定量下限値

図 2-1 に酸化エチレン，図 2-2,3 に酸化プロピレンの検量線を示した。また，図 3-1 に標準試料と図 3-2 に環境試料のクロマトグラムを示した。環境試料のクロマトグラムには，捕集剤由来の未反応の臭化水素酸と不純物として含まれる酢酸の妨害もなく添加した炭酸ナトリウムにより十分中和されていることがわかった。内部標準添加後静置が不十分（攪拌直後）だと，2-ブロモエタノール，2-ブロモエタノール-d₄ と吸着剤との平衡が均一に達せず，十分静置した場合に比べ 2-ブロモエタノールに比べ 2-ブロモエタノール-d₄ のピーク面積が小さ目に出て，2-ブロモエタノールの濃度が高めに出る傾向にあった。そのため，内部標準添加後は，1 時間以上静置後に分析を行う必要があった。1 時間以上の静置は，測定精度の向上だけでなく，浮游している充填剤の破片や添加した炭酸ナトリウムが十分に沈降してガスクロマトグラフのインサートやカラムへの汚れを軽減しそれらの交換頻

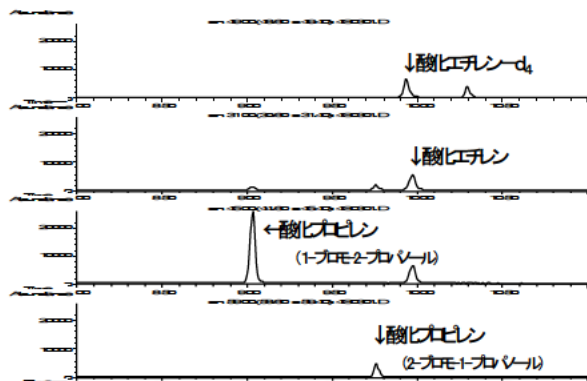


図 3-1 標準試料のクロマトグラム

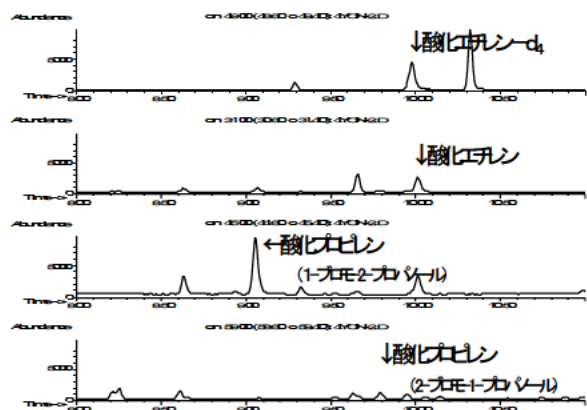


図 3-2 環境試料のクロマトグラム
(平成 15 年 4 月 地点 B)

度を少なくすることが出来た。

定量下限値については，分析毎に検量線作成時の最低濃度の標準溶液を用いて，7 回繰り返して測定を行い，その時の標準偏差の 10 倍を定量下限値とした。今回の定量下限値は，酸化エチレン 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，酸化プロピレン 0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1-プロモ-2-プロパノール)，0.003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2-プロモ-1-プロパノール) とした。

1.2 測定結果

1.2.1 酸化エチレン

平成 12 ~ 16 年度の酸化エチレン濃度の調査結果を表 3 に示した。また連続して調査を行っている地点 B,F,G の酸化エチレン濃度の経年変化を図 4-1,2,3 に示した。

地点 B において冬季に濃度低下が，また地点 F,G において経年的に濃度が減少傾向にあるようであった。

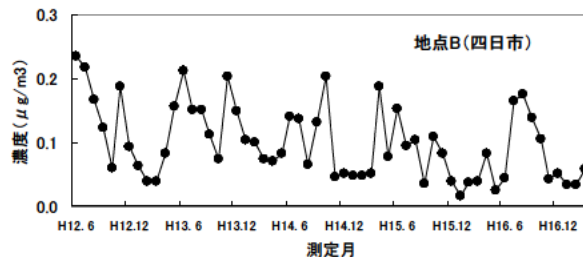


図 4-1 地点 B における酸化エチレン濃度の経年変化

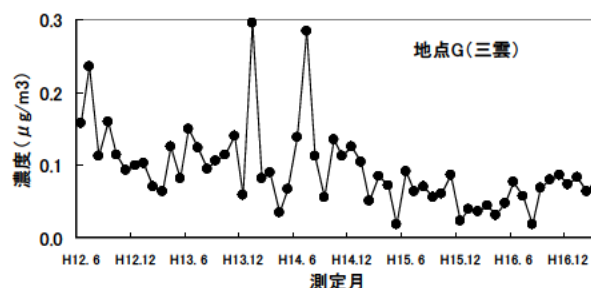


図 4-2 地点 F における酸化エチレン濃度の経年変化

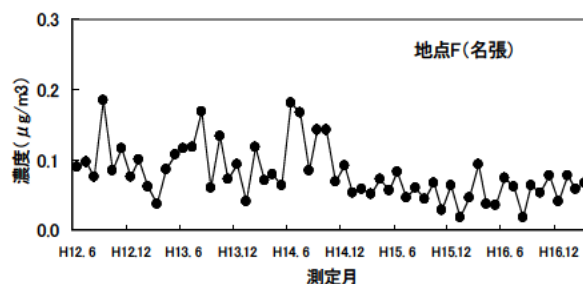


図 4-3 地点 G における酸化エチレン濃度の経年変化

表3 平成12年度～16年度の酸化エチレン濃度の調査結果（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

年度	年・月	地点A	地点B	地点C	地点D	地点E	地点F	地点G		
H12年度	H12 6	0.18	0.24	/	0.11	0.18	0.090	0.16		
	7	0.11	0.22		0.11	0.27	0.096	0.24		
	8	0.042	0.17		0.092	0.14	0.075	0.11		
	9	0.13	0.12		0.10	0.15	0.18	0.16		
	10	0.15	0.060		0.11	0.085	0.084	0.11		
	11	0.15	0.19		0.068	0.067	0.12	0.092		
	12	0.085	0.093		0.064	0.046	0.076	0.10		
	H13 1	0.098	0.064		0.043	0.072	0.10	0.10		
	2	0.034	0.039		0.062	0.056	0.061	0.069		
	3	0.043	0.038		0.044	0.054	0.038	0.064		
	平均	0.043	0.038		0.044	0.11	0.038	0.064		
	H13年度	H13 4	0.081		0.082	/	0.14	0.10	0.085	0.12
		5	0.11		0.16		0.083	0.070	0.11	0.082
6		0.19	0.21	0.10	0.080		0.12	0.15		
7		0.089	0.15	0.097	0.13		0.12	0.12		
8		0.095	0.15	0.098	0.095		0.17	0.093		
9		0.089	0.11	0.057	0.065		0.060	0.11		
10		0.080	0.073	0.10	0.10		0.13	0.11		
11		0.15	0.20	0.070	0.12		0.073	0.14		
12		0.16	0.15	0.095	0.041		0.093	0.058		
H14 1		0.076	0.10	0.045	0.19		0.040	0.290		
2		0.081	0.10	0.11	0.067		0.12	0.080		
3		0.058	0.074	0.055	0.059		0.071	0.089		
平均		0.10	0.13	0.088	0.093		0.099	0.12		
H14年度	H14 4	0.051	0.071	0.090	/	0.073	0.079	0.034		
	5	0.057	0.082	0.074		0.055	0.063	0.066		
	6	0.16	0.14	0.15		0.15	0.18	0.14		
	7	0.18	0.14	0.12		0.15	0.17	0.28		
	8	0.071	0.064	0.071		0.12	0.084	0.11		
	9	0.058	0.13	0.052		0.054	0.14	0.056		
	10	0.14	0.20	0.095		0.11	0.14	0.13		
	11	0.042	0.046	0.098		0.12	0.069	0.11		
	12	0.045	0.050	0.063		0.050	0.091	0.13		
	H15 1	0.045	0.047	0.057		0.078	0.053	0.10		
	2	0.043	0.047	0.056		0.040	0.057	0.050		
	3	0.049	0.051	0.054		0.065	0.051	0.084		
	平均	0.079	0.089	0.082		0.089	0.098	0.11		
H15年度	H15 4	/	0.19	0.080	/	0.055	0.072	0.071		
	5		0.078	0.050		0.019	0.057	0.018		
	6		0.15	0.12		0.070	0.082	0.091		
	7		0.095	0.073		0.064	0.045	0.062		
	8		0.10	0.073		0.074	0.060	0.069		
	9		0.035	0.077		0.059	0.044	0.056		
	10		0.11	0.085		0.052	0.067	0.060		
	11		0.083	0.078		0.070	0.028	0.086		
	12		0.039	0.043		0.028	0.063	0.022		
	H16 1		0.017	0.013		0.022	0.017	0.039		
	2		0.036	0.029		0.029	0.046	0.036		
	3		0.039	0.034		0.034	0.093	0.043		
	平均		—	0.081		0.063	0.048	0.056	0.054	
H16年度	H16 4	0.044	0.083	/	/	/	0.037	0.031		
	5	0.027	0.025				0.035	0.047		
	6	0.050	0.043				0.074	0.076		
	7	0.056	0.17				0.061	0.057		
	8	0.046	0.18				0.017	0.019		
	9	0.099	0.14				0.063	0.068		
	10	0.041	0.11				0.053	0.079		
	11	0.035	0.043				0.078	0.085		
	12	0.034	0.052				0.041	0.072		
	H17 1	0.033	0.033				0.077	0.082		
	2	0.036	0.033				0.057	0.064		
	3	0.053	0.057				0.066	0.066		
	平均	0.046	0.081				—	—	0.055	0.062
全体平均	0.081	0.10	0.085	0.073	0.084	0.080	0.093			
最大値	0.19	0.24	0.15	0.14	0.27	0.18	0.29			
最小値	0.027	0.017	0.013	0.043	0.019	0.017	0.018			

表5 平成12年度～16年度の酸化プロピレン濃度の調査結果（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

年度	年・月	地点A	地点B	地点C	地点D	地点E	地点F	地点G		
H12年度	H12 6	0.043	0.045	/	0.034	0.067	0.046	0.054		
	7	0.031	0.016		0.038	0.085	0.035	0.062		
	8	0.030	0.026		0.033	0.084	0.10	0.045		
	9	0.058	0.053		0.026	0.028	0.055	0.049		
	10	0.064	0.059		0.046	0.025	0.058	0.038		
	11	0.078	0.089		0.031	0.018	0.075	0.025		
	12	0.027	0.025		0.013	0.011	0.019	0.019		
	H13 1	0.026	0.025		0.018	0.043	0.030	0.028		
	2	0.012	0.013		0.025	0.023	0.025	0.023		
	3	0.016	0.015		0.018	0.019	0.016	0.026		
	平均	0.039	0.037		—	0.028	0.040	0.046	0.037	
	H13年度	H13 4	0.044		0.046	/	0.084	0.078	0.031	0.071
		5	0.049		0.064		0.037	0.028	0.063	0.047
6		0.084	0.091	0.039	0.022		0.060	0.039		
7		0.070	0.072	0.052	0.051		0.033	0.051		
8		0.060	0.057	0.051	0.025		0.076	0.027		
9		0.048	0.045	0.031	0.043		0.032	0.064		
10		0.049	0.052	0.12	0.061		0.15	0.064		
11		0.12	0.14	0.040	0.13		0.049	0.13		
12		0.046	0.069	0.039	0.037		0.025	0.044		
H14 1		0.059	0.067	0.039	0.12		0.029	0.11		
2		0.052	0.052	0.061	0.061		0.092	0.056		
3		0.048	0.047	0.029	0.055		0.052	0.056		
平均		0.055	0.060	—	0.052		0.059	0.058	0.063	
H14年度		H14 4	0.023	0.020	0.058		/	0.062	0.034	0.025
	5	0.034	0.045	0.055	0.041	0.065		0.063		
	6	0.079	0.079	0.085	0.076	0.084		0.064		
	7	0.12	0.054	0.097	0.082	0.12		0.092		
	8	0.019	0.024	0.024	0.030	0.038		0.039		
	9	0.020	0.024	0.021	0.023	0.032		0.040		
	10	0.099	0.10	0.061	0.063	0.10		0.085		
	11	0.040	0.23	0.039	0.051	0.048		0.066		
	12	0.034	0.033	0.034	0.039	0.052		0.048		
	H15 1	0.077	0.033	0.020	0.047	0.033		0.058		
	2	0.020	0.018	0.023	0.024	0.029		0.051		
	3	0.064	0.040	0.032	0.044	0.11		0.040		
	平均	0.046	0.037	0.046	—	0.048		0.062	0.056	
	H15年度	H15 4	/	0.15	0.066	/		0.040	0.077	0.045
5		0.033		0.033	0.010		0.040	0.010		
6		0.063		0.049	0.035		0.033	0.048		
7		0.047		0.052	0.056		0.064	0.062		
8		0.069		0.15	0.067		0.057	0.066		
9		0.054		0.15	0.11		0.10	0.079		
10		0.10		0.075	0.042		0.070	0.050		
11		0.071		0.052	0.057		0.096	0.074		
12		0.034		0.024	0.019		0.055	0.016		
H16 1		0.024		0.020	0.031		0.019	0.046		
2		0.089		0.063	0.062		0.13	0.12		
3		0.037		0.022	0.025		0.036	0.038		
平均		—		0.052	0.063		—	0.046	0.065	0.055
H16年度	H16 4	0.057	0.069	/	/	/	0.060	0.031		
	5	0.025	0.056				0.090	0.045		
	6	0.041	0.043				0.042	0.063		
	7	0.038	0.077				0.064	0.060		
	8	0.051	0.15				0.011	0.021		
	9	0.076	0.073				0.081	0.087		
	10	0.021	0.027				0.012	0.018		
	11	0.067	0.055				0.095	0.083		
	12	0.064	0.081				0.022	0.067		
	H17 1	0.042	0.028				0.039	0.081		
	2	0.031	0.032				0.076	0.083		
	3	0.11	0.072				0.18	0.063		
	平均	0.047	0.056				—	—	—	0.064
全体平均		0.051	0.055	0.055	0.040	0.049	0.057	0.054		
最大値		0.12	0.23	0.15	0.12	0.13	0.18	0.13		
最小値		0.012	0.013	0.020	0.013	0.010	0.011	0.010		

次に、地点Cで平成14年4月～平成16年3月まで毎月4日間連続サンプリング行った経月変化を図5に示した（濃度は4日間の平均値を用いた）。

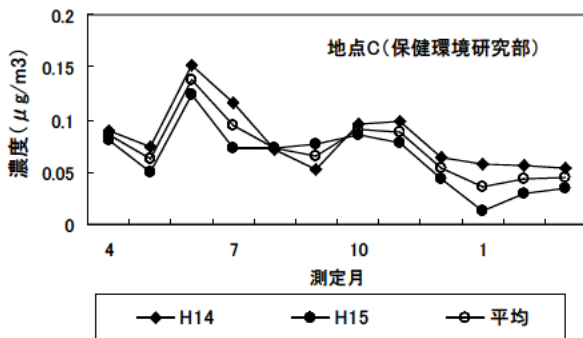


図5 地点Cにおける酸化エチレン濃度の経月変化

その結果、平成14年度と平成15年度の経月変化は、夏場に高く冬場に低い傾向を示した。

各調査地点における年度毎の酸化エチレン濃度の平均値を表4に、経年変化を図6（測定期間の短い地点C,Dは除いた）に示した。

表4 酸化エチレン濃度の年度別平均値

	H12	H13	H14	H15	H16
地点A	0.10	0.10	0.079	-	0.046
地点B	0.12	0.13	0.089	0.081	0.081
地点C	-	-	0.082	0.063	-
地点D	0.080	0.088	-	-	-
地点E	0.11	0.093	0.089	0.048	-
地点F	0.092	0.099	0.098	0.056	0.055
地点G	0.12	0.12	0.11	0.054	0.062
全国平均	0.092	0.099	0.090	0.099	0.093

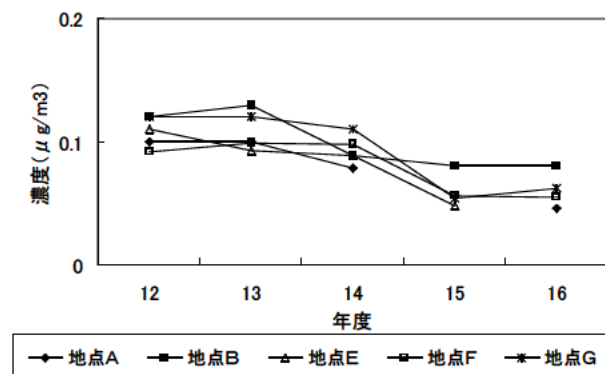


図6 酸化エチレン濃度の経年変化

平成12～16年度の酸化エチレンの年平均値は0.046～0.12μg/m³濃度の範囲にあり、全国の年平均値（全国平均値については、環境省公表結果³⁾から引用）. 0.090～0.099μg/m³（最低値

:0.011μg/m³，最高値:0.68μg/m³）と比べて同程度かやや低い値であった。

地点別に見ると、北勢地域の地点B（四日市）と幹線沿道の地点G（三雲）が平成12,13年度にやや高い傾向にあるが、経年的にみると、すべての地点で濃度は減少傾向にあった。

国から公表された都道府県のPRTRデータを基に作成された三重県内の平成14～16年度の酸化エチレンの大気濃度⁴⁾（年間平均値，工場の排出量から算出）と今回に結果を比較したところ各地点とも同程度の濃度であった。

1.2.2 酸化プロピレン

大気中の酸化プロピレンは、1-ブromo-2-プロパノール、2-ブromo-1-プロパノールに誘導体化され捕集されるため両物質の合計で解析をおこなった。各調査地点の1-ブromo-2-プロパノールと2-ブromo-1-プロパノールの存在比は、7.6～9.2と1-ブromo-2-プロパノールの存在比が高かった。平成12～16年度の調査結果を表5に示した。連続して調査を行っている地点B,F,Gの酸化プロピレン濃度の経月変化を図7-1,2,3に示した。各地点とも、酸化プロピレン濃度0.05μg/m³前後の濃度を推移していて、季節は明確ではなかった。

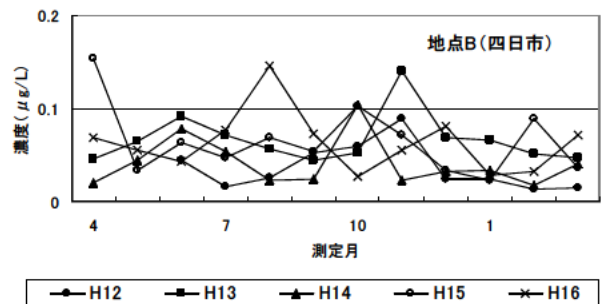


図7-1 地点Bにおける酸化プロピレン濃度の経月変化

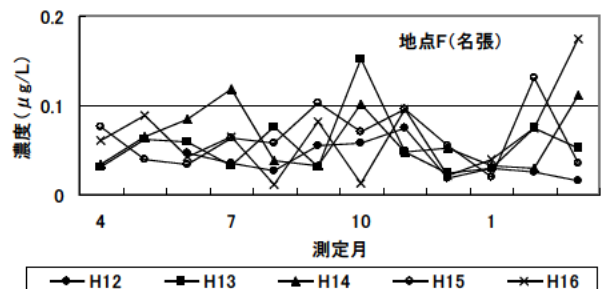


図7-2 地点Fにおける酸化プロピレン濃度の経月変化

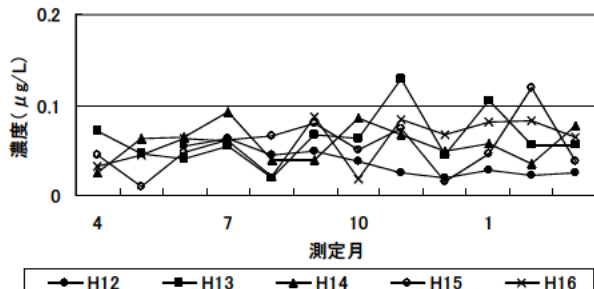


図7-3 地点Gにおける酸化プロピレン濃度の経月変化

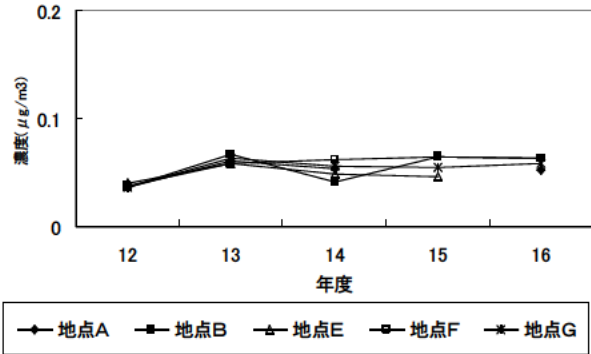


図9 酸化プロピレン濃度の経年変化
対処

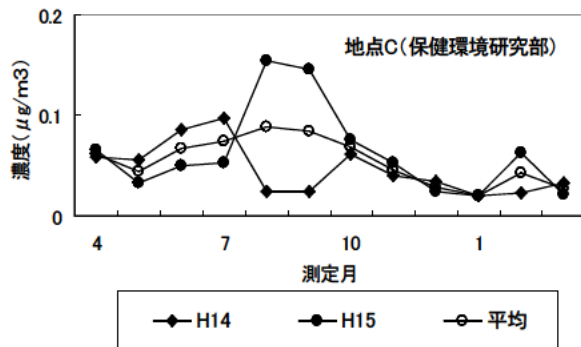


図8 地点Cにおける酸化プロピレン濃度の経月変化

まとめ

酸化エチレンと酸化プロピレンについて平成12年6月から平成17年3月までの約5年間測定を行った結果を検討したところ、以下のとおりであった。

1. 酸化エチレン濃度の各地点の平成12～16年度平均値は0.046～0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあり、経年変化では減少傾向であった。また、全国の年平均値0.090～0.099 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と比べて同程度かやや低い値であった。
2. 酸化プロピレン濃度の各地点の平成12～16年度平均値は、0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後を推移していて、季節、経年変化は明確ではなかった。
3. 酸化エチレンについて、国から公表された都道府県のPRTRデータを基に作成された三重県内の平成14～16年度の大気濃度と今回の結果を比較したところ各地点とも同程度の濃度であった。
4. 分析時に内部標準添加後の静置が不十分だと、2-プロモエタノール、2-プロモエタノール-d₄と吸着剤との平衡が均一にならず、測定値に影響を与えた。そのため1時間以上静置して分析を行った。

文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定法マニュアル（酸化エチレン）（平成11年3月）
- 2) 環境庁環境保健部環境安全課：平成7年度版化学物分析法開発調査報告書
- 3) 環境省公表有害大気汚染物質モニタリング調査結果 (<http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/index.html>)
- 4) PRTR インフォメーション広場（大気濃度分布を見る） (<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/gaiyo.html>)

次に、地点Cで平成14年4月～平成16年3月まで毎月4日間連続サンプリングを行った測定の結果を図8に示した。その結果、酸化プロピレン濃度は0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後を推移し、酸化エチレンと同様夏場に高く冬場に低い傾向であった。

各調査地点における年度毎の酸化プロピレン濃度の平均値を表6に、経年変化を図9（測定期間の短い地点C,Dは除いた）に示した。平成12～16年度の酸化プロピレン濃度の年平均値は0.037～0.064 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲にあった。図6に示した経年変化は、約0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移し年度・地点間による差は少なかった。

表6 酸化プロピレン年度別平均値

	H12	H13	H14	H15	H16
地点A	0.037	0.061	0.054	-	0.053
地点B	0.037	0.067	0.042	0.065	0.063
地点C	-	-	0.046	0.063	-
地点D	0.028	0.052	-	-	-
地点E	0.040	0.059	0.049	0.046	-
地点F	0.038	0.058	0.062	0.065	0.064
地点G	0.037	0.063	0.056	0.055	0.059