

【報文】発生源周辺における大気中塩化メチル濃度

一条美和子 熊谷貴美代 齊藤由倫 中曾根佑一 田子 博

Atmospheric Concentrations of Chloromethane around the Factories

Miwako ICHIJO, Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Yuichi NAKASONE, Hiroshi TAGO

有害大気汚染物質のひとつである塩化メチルは、シリコン樹脂の合成原料として用いられており、群馬県では安中市と太田市の計 3 事業所から排出届出がなされている。安中市所在の事業所を対象に、塩化メチルの排出実態や環境濃度を調査したところ、事業所の風下にあたる地点で塩化メチル濃度が高く、事業所からの排出の影響が見られていた。また、その実測値は拡散モデルによるシミュレーション値より高い傾向にあり、さらに別途太田市で調査した同規模の事業所周辺濃度と比較しても高かった。これは、事業所周辺の特有の地形がひとつの要因であると考えられる。安中市の事業所周辺で測定した塩化メチル濃度から年平均値を算出し、リスク評価を行ったところ、ヒト健康への影響が懸念されるような濃度レベルではなかった。しかし、事業所からの排出の影響はある程度見られていることから、モニタリング調査の継続に加え、排出口からの塩化メチル拡散状況の把握などが望まれる。

Key words : 有害大気汚染物質 Hazardous Air Pollutants, PRTR 制度 PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) System, 低煙源事業所拡散モデル METI-LIS, リスク評価 Risk Assessment

1. はじめに

塩化メチル（クロロメタン、 CH_3Cl ）は、主にシリコン樹脂の合成原料として使われている物質である。中枢神経系への影響や遺伝毒性などの健康リスクから、2010 年に有害大気汚染物質の優先取組物質に追加され、実態把握が求められているところである。

化学物質排出移動量届出制度（PRTR 制度）によると、群馬県内で塩化メチル排出の届出をしている事業所は安中市の 2 事業所（A および B 事業所）と太田市の 1 事業所（C 事業所）のみであり、いずれもシリコン樹脂の製造を行っている。推計される届出外排出量は 0% であることから（経済産業省・環境省、2014）、県内の発生源はほぼ安中市と太田市に限定される。当県における 2012 年度の塩化メチル大気

排出届出量は 95,000 kg であり、全国第 6 位であった。

県内における大気中塩化メチル濃度は既報（熊谷ら、2013）でとりまとめたとおりであり、安中においては発生源の影響を示唆する特徴的な濃度変動が見られていた。しかし、排出事業所は太田市にも存在しているものの、太田の測定地点では安中のような塩化メチルの挙動は見られていなかった。

そのような背景から、特に安中に着目し、塩化メチル排出事業所における排出実態と周辺環境濃度との関連を詳細に調べるため、2013 年度に環境省委託業務である有害大気汚染物質発生源対策調査を行った。あわせて、太田市の C 事業所周辺でも別途群馬県が独自に環境調査を行い、安中と比較することで両地点の違いを把握することを目的にこの調査を行った。

2. 調査方法

2.1 安中における塩化メチル濃度

2.1.1 A 事業所周辺の大気中濃度の把握

安中市における事業所の配置を図 1 に示した。A、B 両事業所間の距離は 1 km 程度で、近接している。今回は A 事業所を対象に、排出口、敷地境界、周辺環境それぞれにおける塩化メチルの濃度測定を行った。

調査地点は、塩化メチルの排出口（3 地点）、事業所の敷地境界（4 地点）、周辺環境（4 地点）の計 11 箇所である。周辺環境は、主要な排出口から概ね東西南北の方向に 100～500 m ほど離れた地点を選定した。また、選定した周辺環境をもとにそれぞれ A 事業所に接する地点を敷地境界とした。

調査は、秋季（2013 年 11 月 28～29 日）および冬季（2014 年 1 月 8～9 日）にそれぞれ実施した。周辺環境の 4 地点については、夏季（2013 年 7 月 23～24 日）にも調査した。排出口は、事業者からの聞き取りにより、塩化メチルの発生源となりうるすべてのスクラバー設備（①～③）を選定した。排出口における測定は、外部委託によって実施した。環境調査は、環境省の有害大気汚染物質測定マニュアルに準拠し、真空にしたキャニスターに大気を 24 時間採取し、自動濃縮装置付きガスクロマトグラフ質量分析計（Entech 7100A ・ Agilent GC7890/MS5975）を用いて行った。

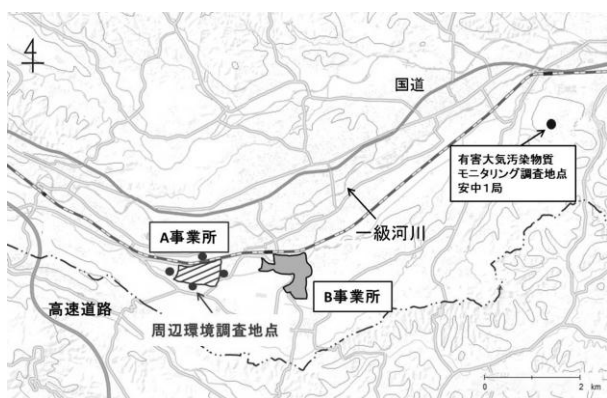


図 1 安中市の調査地点概要

B 事業所については実測に基づく調査ができなかったため、PRTR データ等を参考にし、拡散シミュレーションによって周辺環境濃度を推

計することとした。

2.1.2 拡散シミュレーションによる環境濃度の推定

A 事業所の周辺で観測される塩化メチルは、A 事業所のみならず B 事業所の影響も少なからず受けていると考えられる。そこで、A 事業所における排出量の実測値と B 事業所における PRTR データをもとに、低煙源事業所拡散モデル METI-LIS ver. 3.02 を用いて、拡散シミュレーションにより推定濃度を算出することとした。さらに、B 事業所の北東およそ 6 km に位置する大気汚染常時監視局（安中 1 局）における大気中塩化メチル濃度を推計し、実測値と比較した。

計算条件は、表 1 に示すとおりである。実測値があるものはそれを採用し、それ以外については推定値あるいは事業者への聞き取りによって確認した数値から算出した数値で代用した。

2.2 太田における塩化メチル濃度

表 1 METI-LIS 計算条件

	A事業所	B事業所
シミュレーションソフト	METI-LIS ver. 3.02	
対象物質	塩化メチル	
気象データ	常時監視データ2012年安中1局 +アメダス2003年上里見	
計算点高さ	1.0 m	
その他	浮力上昇考慮なし	
排出量 (直近3年間のPRTR届出量 の平均から算出)	33,333 kg/年 → 1.4 kg/h/排出口	39,000 kg/年 → 2.7 kg/h/排出口

太田市所在の C 事業所の影響を調べるため、事業所西側に位置する公園で、環境調査を行った。夏季（2013 年 7 月 30 日～8 月 6 日）および冬季（2014 年 1 月 15～22 日）にそれぞれ 1 週間連続してキャニスターに大気を採取した。分析方法は 2.1.1 と同様である。

さらに、太田で有害大気汚染物質等調査（以下、モニタリング調査）を始めた 2011 年度から 3 年間のデータを用い、風向と大気中塩化メチル濃度の関係について、解析を行うこととした。モニタリング調査の地点や方法については、既報（熊谷ら，2013）のとおりであり、調査地点は C 事業所からおよそ 4 km 離れている。

3. 結果および考察

3.1 安中における調査結果

3.1.1 A 事業所周辺の大気中塩化メチル濃度

事業所の敷地境界および周辺環境で行った環

表 2 A 事業所の敷地境界および周辺環境における塩化メチル濃度

		単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
地点名		夏季	秋季	冬季
敷地境界	東	-	59.6	31.6
	西	-	2.22	3.18
	南	-	3.59	1.64
	北	-	5.33	4.33
周辺環境	東	2.10	66.9	26.9
	西	6.07	2.06	3.40
	南	76.7	1.49	3.46
	北	5.81	7.86	2.73

境調査の結果を表 2 に示す。敷地境界および周辺環境では同様の傾向が見られており、夏季は事業所南側、秋季・冬季では東側の地点でもっとも高い濃度が観測されていた。調査期間中の風向を見ると、夏季は北風、秋季および冬季は南西～西寄りの風が支配的であったことから、風向と塩化メチル濃度の関係は合理的に解釈でき、当該事業者の影響が示唆された。

3.1.2 A 事業所からの塩化メチル排出量

実測した排出ガス量とその濃度から A 事業所からの塩化メチル年間排出量を推計し、PRTR 届出量と比較した。平均乾き排出ガス量と、採取した排ガス中の塩化メチル濃度を表 3 に示す。排出口①では、2 回の調査においてももっとも高濃度の塩化メチルが検出された（秋季：18,000 ppm、冬季：9,000 ppm）。塩化メチルはシリコーン樹脂の原料のひとつであり、A 事業所ではその大部分を自社で製造しているという。排出口①では、その塩化メチル製造工程で分離される高沸成分に伴い、塩化メチルが排出されていると推察される。

次に、各排出口からの塩化メチル排出強度を〈1〉式により計算した（表 3）。

$$\text{排出強度} [\text{kg}/\text{h}] = \text{塩化メチル濃度} [\text{kg}/\text{Nm}^3] \times \text{排出ガス量} [\text{Nm}^3/\text{h}] \cdots \langle 1 \rangle$$

塩化メチルの排出強度は、もっとも高濃度であった秋季調査の排出口①において最大排出強度（6.3 kg/h）を示した。算出した各排出口の塩化メチル排出強度と稼働状況（24 時間 × 330 日/年）をもとに、〈2〉式によって当該事業所からの塩化メチル年間排出量を推計した。

$$\begin{aligned} \text{年間排出量} [\text{kg}/\text{年}] \\ = \text{排出強度} [\text{kg}/\text{h}] \times \text{年間稼働時間} [\text{h}/\text{年}] \\ \div 1000000 [\text{kg}/\text{mg}] \cdots \langle 2 \rangle \end{aligned}$$

各排出口における推計年間排出量を表 3 に併記した。秋季と冬季の平均をとると、当該事業所からの塩化メチル年間排出量は、40,000 kg/年と推計された。これは、PRTR 制度に基づく大気への排出量（2012 年度：35,000 kg）とほぼ同等であった。排出口別に見ると、排出口①からの排出が極めて多く、全排出量の約 85%（34,000 kg/年）を占めており、排出強度は概ね 2.3～6.3 kg/h の範囲で変動していると推察される。

3.1.3 拡散シミュレーションによる環境濃度の推定 (a) A 事業所周辺の大気中塩化メチル濃度

A 事業所周辺の大気中塩化メチル濃度は、A 事業所に加え、B 事業所からの排出の影響も少なからず受けていると考えられる。そこで、表 1 の計算条件により A および B 事業所からの排出を考慮して A 事業所周辺の大気中塩化メチル濃度を推計した（表 4）。塩化メチルは、海洋や森林火災など非人為的な発生源からも放

表 3 A 事業所の排出ガス測定結果および推計される塩化メチルの排出量と PRTR 届出量の比較

調査	排出口	平均乾き排出 ガス量 [Nm^3/h]	塩化メチル濃度 [ppm]	排出強度 [kg/h]	排出口別 推定年間排出量 [kg/年/排出口]	推定年間排出量 [kg/年]	PRTR届出量 (2012年度)[kg/年]
秋季	①	170	18,000	6.3	50,000	40,000	35,000
	②	71	1,600	0.24	1,900		
	③	310	1,400	0.91	7,200		
冬季	①	120	9,000	2.3	18,000	40,000	35,000
	②	72	1,700	0.26	2,100		
	③	120	210	0.05	420		

表 4 A 事業所の周辺環境における塩化メチル濃度（シミュレーション値と実測値の比較）

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

		周辺環境			
		東	西	南	北
シミュレーション	夏季	10.1	10.5	13.3	9.86
	秋季	9.16	7.60	9.52	7.43
	冬季	9.26	6.10	7.07	6.38
実測	夏季	2.10	6.07	76.1	5.81
	秋季	66.9	2.06	1.49	7.86
	冬季	26.9	3.40	3.46	2.73

出され、対流圏中におよそ 700 ppt (= 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 存在しているとの報告がある (UNEP Publications, 2003)。そこで、バックグラウンド濃度を 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と仮定し、シミュレーション値に加算した。

塩化メチル濃度の平均は、実測値で 12.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、シミュレーション値で 8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、シミュレーション値のほうが 3 割程度低かった。発生源別の寄与としては、A 事業所 66%、B 事業所 18%、バックグラウンド濃度 16% と推定された。

濃度レベルは概して実測値と同様の傾向にあったが、高濃度側は特に再現性が低かった。その理由については、おそらく事業所周辺特有の起伏の多い地形や、調査期間中の気象に大きく影響された結果であると推測される。また、特に東側地点で実測値とシミュレーション値の差異が大きかったことから、仮定した B 事業所の排出口高さなどが実際に即していなかったことがシミュレーション結果に影響していた可能性もある。

(b) 安中 1 局における大気中塩化メチル濃度

安中 1 局は B 事業所から直線距離で約 6 km 離れているが、モニタリング調査の結果を見ると、安中の塩化メチル濃度は直近 5 年間の平均で 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、バックグラウンド濃度よりも高かった。しかし、表 1 の計算条件により安中 1 局における大気中塩化メチル濃度を推計したところ、塩化メチル濃度の年平均値は 1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、バックグラウンドとほぼ同等の濃度であると算出された。その理由については定かではないが、塩化メチルの用途や安中市内

の概況を鑑みても、ほかに塩化メチルの大きな発生源があるとは考えにくい。

ひとつの仮説として、安中 1 局の地形的な特徴が鍵になっていると考えた。調査地域は一級河川が西から東にかけて流れており (図 1)、その河川の両岸は緩やかな丘陵地帯が続いている。丘陵地に挟まれたところに河川が流下し、これに沿って大気も流れやすいことが推察される。また、安中 1 局は丘陵地のほぼ頂上に位置するものの、A 事業所の排出口の先端から見ればやや低い地点に位置することから、排出口から排出された塩化メチルが、ちょうど安中 1 局あたりに流れ着いている可能性がある。それを明らかにするためには、今後調査地域の標高も踏まえて拡散シミュレーションを行うか、あるいは A および B 事業所と安中 1 局の間の数地点で環境調査を行い、塩化メチルの拡散状況を調べる必要がある。

あるいは、別の仮説として、B 事業所における塩化メチルの排出が、届出量よりも多くなっている可能性が挙げられる。それを確認するためには、A 事業所と同様、実測に基づく調査を行う必要がある。

3.2 太田における調査結果

太田市の C 事業所に隣接する公園において環境調査を行った結果、塩化メチル濃度は、夏

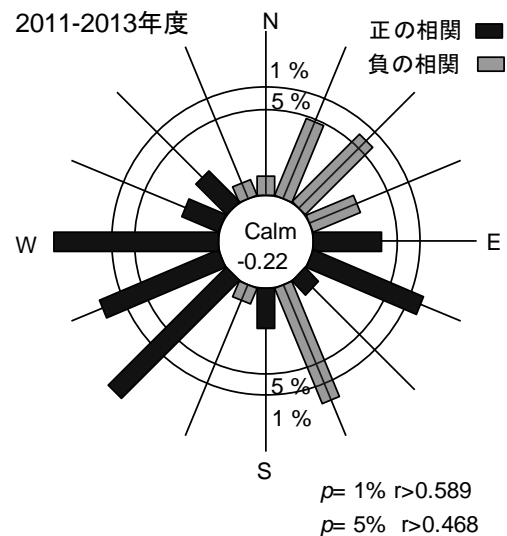


図 2 太田における塩化メチル濃度と風向頻度の風向別相関 (2011 年 4 月～2014 年 2 月)

季 5.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。このと

き同時に環境調査を行っていた他の5地点（大泉町、藤岡市、富岡市、昭和村、東吾妻町）では、夏季と冬季の濃度差がほとんどなく、その平均濃度は $1.5 \pm 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。前述の通り、バックグラウンド濃度はおよそ $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であることから、太田以外の上記5地点は、バックグラウンドとほぼ同等の塩化メチル濃度であると考えられる。C事業所周辺では群馬県内の他の地点に比べて濃度が高く、発生源の影響を少なからず受けていることが示唆された。

発生源の状況を探るため、2011～2013年度の3年間に実施したモニタリング調査を対象に、塩化メチル濃度と風向頻度の関係（早狩，2002）について解析を行った。モニタリング調査の地点は、C事業者から北東方向におよそ4 km離れた地点である。その結果、図2に示したように南西から西の風と有意な正相関（ $p < 0.01$ ）が得られた。これは事業所の方角と一致しており、太田のモニタリング調査地点における大気中塩化メチル濃度も、排出事業者の影響をある程度受けていることが風向との関係から確認された。ただし、3年間の塩化メチルの平均濃度は $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、バックグラウンドレベルであった。

3.3 安中と太田における塩化メチル濃度の比較

PRTR届出データによると、安中市の2事業所と太田市の1事業者における塩化メチルの排出量は、年により変動はあるものの、いずれもほぼ同規模であると見なすことができる（2012年度排出量は、A事業所：35,000 kg、B事業所：24,000 kg、C事業所：36,000 kg）。したがって、事業所の排出設備や測定地点までの距離が同等であると仮定すれば、バックグラウンドに上乘せされる大気中塩化メチルの濃度比を単純に見積もると、安中と太田でおよそ2対1になると推測できる。

今回の調査では、安中と太田で調査時期や方法が異なるため両者を単純に比較することはできない。しかし、安中では発生源からある程度離れた地点でも高濃度の塩化メチルが検出されている一方で、太田では発生源から数 km離れた地点ではバックグラウンドレベルであること

が示されている。

考えうる要因として、まず前述した安中市の事業所周辺の地形が大きく影響を及ぼしていることが考えられる。また、塩化メチルは光化学反応によって分解され、二酸化炭素や一酸化炭素、塩化水素などが生成することが実験によって再現されている（Gürtler *et al.*, 1994）。そこで、光化学反応の指標のひとつである日射量について、両地点の違いを調べてみた。太田と安中の最寄りの観測地点である伊勢崎と上里見を比較すると、日射量は伊勢崎（太田）のほうが高い傾向にある（NEDO, 2012）。また、光化学オキシダント濃度を比較すると、両者の平均値にはほとんど差は見られないものの、高濃度になる時間数やそのときの濃度は太田のほうが若干上回っている（環境省, 2013）。太田のほうが安中に比べ光化学反応が盛んである可能性があることから、太田では光化学反応による塩化メチルの分解が進んでいることが、もうひとつの仮説として考えられる。

3.4 リスク評価

3.1.1で示した大気中濃度をもとに、ヒト健康に対するリスク評価を行った。ここでは、夏季、秋季、冬季の周辺環境4地点の濃度の平均値（ $17.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を年平均値と仮定し、計算を行った。塩化メチルのヒトにおける定量的な健康影響データは得られていないため、ヒト健康に対するリスク評価には動物試験データを用いることとした。リスク評価は、実験動物に対する最小無毒性量（LOAEL）を推定摂取量で除した値である暴露マージン（MOE）と、評価に用いた毒性試験結果の不確実係数積（UFs）を比較することにより行った。

LOAELは、B6C3F1マウスの2年間の吸入反復投与毒性試験から算出された値（NEDO, 2005）である 31 [mg/kg/日] を採用した。成人の空気吸入量を $20 \text{ m}^3/\text{人/日}$ 、ヒトの体重を 50 kg とすると、A事業所周辺環境の平均濃度（ $17.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）のときヒト推定暴露量（1日体重あたりの推定合計摂取量：EHE）は、

$$17.1 \times 20 / 50 = 6.84 \text{ [}\mu\text{g/kg/日]}$$

と表される。

$$\text{UFs} = \text{UF (10:種差)} \times \text{UF (10:個人差)} \\ \times \text{UF (LOAEL の使用)} = 1000$$

とすると、

$$\text{MOE} = \text{LOAEL} \times \text{UFs/EHE} \\ = 31 \times 1000/6.84 \approx 4530 > 1000$$

となり、MOE が UF_s を上回ることから、ヒト健康への影響は見られないという結果となった。

ただ、夏季に観測されたもっとも高い濃度 (76.7 µg/m³) では、MOE が 1000 と算出され、UF_s と等しくなることから、ヒト健康への影響が懸念される濃度レベルであることがわかった。したがって、仮に今回の安中における調査で観測されたもっとも高い濃度が毎日続いた場合、ヒト健康への影響を憂慮する必要があることが計算により示唆された。

一方、太田においては、夏季と冬季の周辺環境の平均濃度 (9.0 µg/m³) を年平均値とすると、MOE は 8600 と計算された。こちらも、ヒト健康への影響は見られない濃度レベルであった。

4. まとめ

群馬県内にある塩化メチル排出事業所の周辺環境の状況について、大気中の塩化メチル濃度を実測あるいはシミュレーションにより把握した。

安中市の A 事業所の周辺環境における濃度は、期間中の風下にあたる地点でもっとも高かったが (夏季 : 76.7 µg/m³、秋季 : 66.9 µg/m³、冬季 : 26.9 µg/m³)、平均値はヒト健康への影響が懸念されるような濃度レベルではなかった。また、B 事業所からの排出もあわせて解析したところ、発生源から離れた安中 1 局における塩化メチル濃度は、推計値よりも実測値のほうが高く、事業所周辺の特有の地形がひとつの要因であると考えられる。

一方、太田市の C 事業所近傍では、発生源の影響を示唆する濃度の塩化メチルが検出されたが、事業所から数 km 離れた地点では、バックグラウンドレベルであった。安中と太田の違いについて考えられる要因としては、地形や気象条件のほかに光化学反応による塩化メチルの分解に差があると推察される。

今回の調査により、県内の塩化メチル排出事

業所における塩化メチルの排出実態、周辺環境への影響をある程度把握することができた。ヒト健康へのリスクはない濃度レベルではあるものの、事業所からの排出の影響はある程度見られており、今後は、モニタリング調査の継続に加え、塩化メチルの拡散状況の把握などが望まれる。

文献

- Gürtler K. R., Kleinermanns K., 1994: PHOTO-OXIDATION OF EXHAUST POLLUTANTS. II Photooxidation of chloromethanes: Degradation efficiencies, quantum yields and products, *Chemosphere*, **28** (7), 1289-1298.
- 早狩進、2002: 風配図作成アドイン、<http://www.jomon.ne.jp/hayakari/>
- 環境省、2013: 平成 23 年度大気汚染状況報告書、342-374.
- 経済産業省・環境省、2014: 平成 24 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要、II -2.
- 熊谷貴美代、一条美和子、齊藤由倫、田子博、2013: 群馬県内における大気中塩化メチル濃度、群馬県衛生環境研究所年報、**45**、38-41.
- NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)、2005: 化学物質の初期リスク評価書、37-40.
- NEDO、2012: 日射量データベース閲覧システム、<http://app7.infoc.nedo.go.jp/> (2013/8/22)
- UNEP Publications, 2003: OECD SIDS Report for Chloromethane, CAS No. 74-87-3, SIDS Initial Assessment Report for SIAM 15, 135p.