

報告

大気中の低沸点有機塩素化合物の立地特性濃度の把握及び自動測定の見直し

清宮隆治 泉川碩雄 吉岡秀俊

1 はじめに

クロロホルム, 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などの低沸点有機塩素化合物は, 工業薬品の原料, 機械部品・電子部品・衣服等の洗浄剤などとして多く用いられている。しかも, これらの化合物は, 発ガン性を含む有害性が指摘されている。特に, 四塩化炭素, トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンは, その使用量及び毒性に鑑み「化学物質の審査及び製造等規制に関する法律」に基づき, 平成元年4月より第2種特定化学物質に追加指定されたところである。

これらの化学物質は, 多くの部分が大気中に放出されている可能性があるため, 環境大気濃度の立地特性及び時間変動を把握することは, 化学物質による大気汚染を検討する上で重要なことと考えられる。

また, 地域的な汚染とあわせて地球規模環境汚染の観点からも低沸点有機塩素化合物の環境濃度を把握することは重要な課題となっている。

本報告は, 当研究所で実施している「化学物質の環境汚染にかんする研究」(以下, 「総合的研究」という。)の補完的調査として実施した精密野外測定と自動測定に関する検討の結果を報告するものである。

2 地域特性の把握

(1) 調査地点

総合的研究では, 地域特性として, 準工業地域, 商業地域, 住居地域及び清浄地域に分類している。今回は, 有機塩素化合物の使用している事業所が多数であると推定される板橋区で調査を行った。

調査地点は, 図1に示す首都高速道路5号線, 国道17号線及び新河岸川をはさむ地域である。同地域を500mメッシュに区切った9地点(ただし, 中心点は欠測, 発

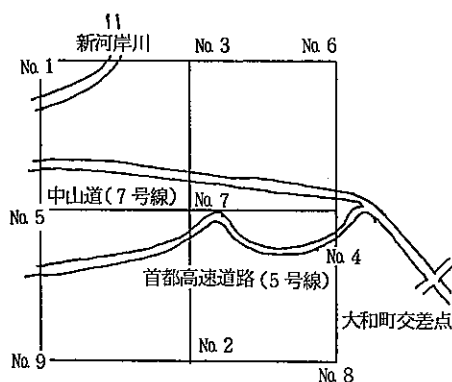


図1 調査地点

生源近傍を追加)で平成2年2月に行った。

(2) 調査方法

ア 四塩化炭素, 1,1,1トリクロロエタン, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンの分析方法は, すでに報告されている液体酸素を用いた低温濃縮法に電子捕獲型ガスクロマトグラフ(以下, 「ECD-GC」という。)の組合せで行った。

イ 1,2ジクロロエタンは, ECD-GCで分析した残りを図2に示した濃縮装置に導入し, 液体酸素を用いて濃縮する。濃縮した試料は, 加熱脱着方式により水素炎イオン化ガスクロマトグラフ(FID-GC)に導入して分析を行った。濃縮量は500~800mlである。ガスクロマトグラフの分析条件は以下のとおりである。

検出器: FID

カラム: Dimethylpolysiloxane

60m×0.75mm id×1.0micron film

キャリアー: He at 18ml/min

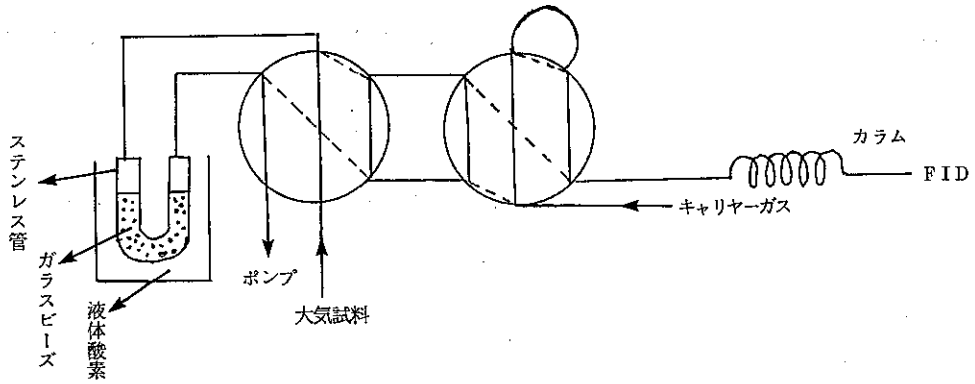


図2 濃縮装置

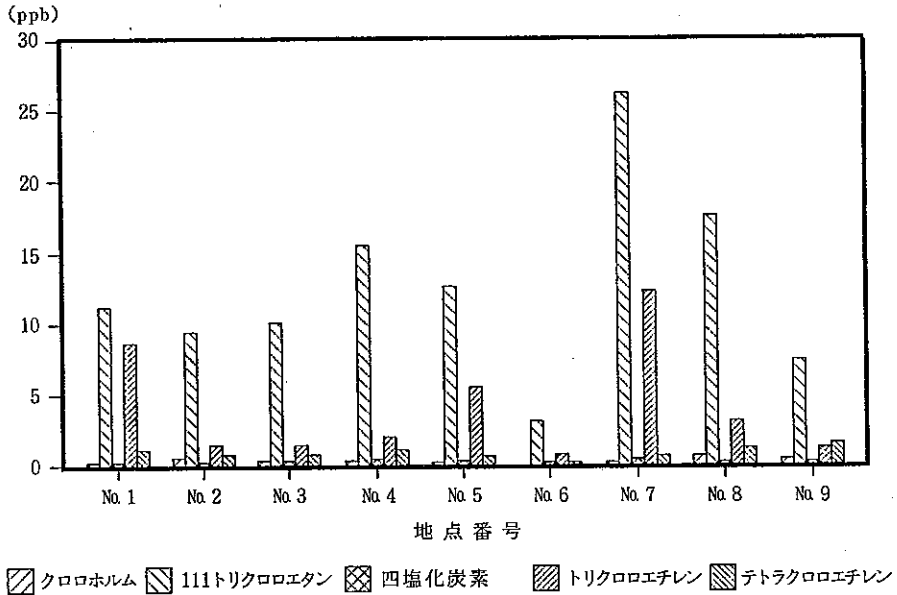


図3 調査結果

オープン温度：50°C/hold 1min/5°C to 230°C

検出器温度：230°C

(3) 結果

1,2ジクロロエタンを除く調査結果を図3に示す。この調査結果によれば、同年3月に行われた総合研究の調査結果に較べると、1,1,1トリクロロエタン及トリクロロエチレンが高い濃度を示している。地点No.7は印刷工場

周辺である。これは、これら有機塩素系溶剤が機械や金属部品の脱脂や各種洗浄に使われており、同地域にも多数存在するこのような業種から大気中に排出されていると推定される。

また、500mのメッシュ間での濃度変動は、1,1,1トリクロロエチレン及びトリクロロエチレンが大きく、発生源から影響を強く受けていると推定される。

総合的研究で得られた他地域のデータと比較してみると、工業地域（板橋）＞準工業地域（環境科学研究所：江東）・商業地域（衛生研究所：新宿）＞住居地域（多摩測定局：多摩市）＞清浄地域（市ノ瀬：山梨）の順に高くなっている。

また、1,2ジクロロエタンの濃度範囲は、0.06～0.21ppb (n=3) の範囲であった。

3 自動測定法の検討

(1) 実験の方法

総合的研究では、各調査日には1日3回、10:00、12:00、14:00に調査を行っているが、時間的変動の大きな場合があり、スポットサンプリングでは低沸点有機塩素化合物の特性の把握が必ずしも十分とはいえない。そこで、より大気中の実態を明らかにするために1時間毎にデータの得られる連続測定法の検討を行った。

(ア) 装置構成

環境大気中の1時間測定を行うための装置構成は、図4のとおりである。装置は、①試料濃縮装置（GAS-10型 DKK 製）、②ガスクロマトグラフ装置（3BE 島津製）、③試料吸引装置、④ガス供給部からなる。濃縮管への大気導入及び試料の濃縮管からガスクロマトグラフへの導入切り換えは、6方バルブを通して行われる。システム全体を、データ処理装置（C-R3A 島津）からのベシックによるタイムプログラムによりコントロールした。測定は、次の順序により行われる。

- ①加熱脱着 → ②回収 → ③分離検出 →
- ④試料濃縮準備 → ⑤試料濃縮

①加熱脱着では、濃縮管を加熱することにより濃縮管に捕集された試料を加熱脱着する。②回収では、切り換え弁 S/V 及び CS/V を切り換えてガスクロマトグラフに試料を導入する。③分離検出ではガスクロマトグラ

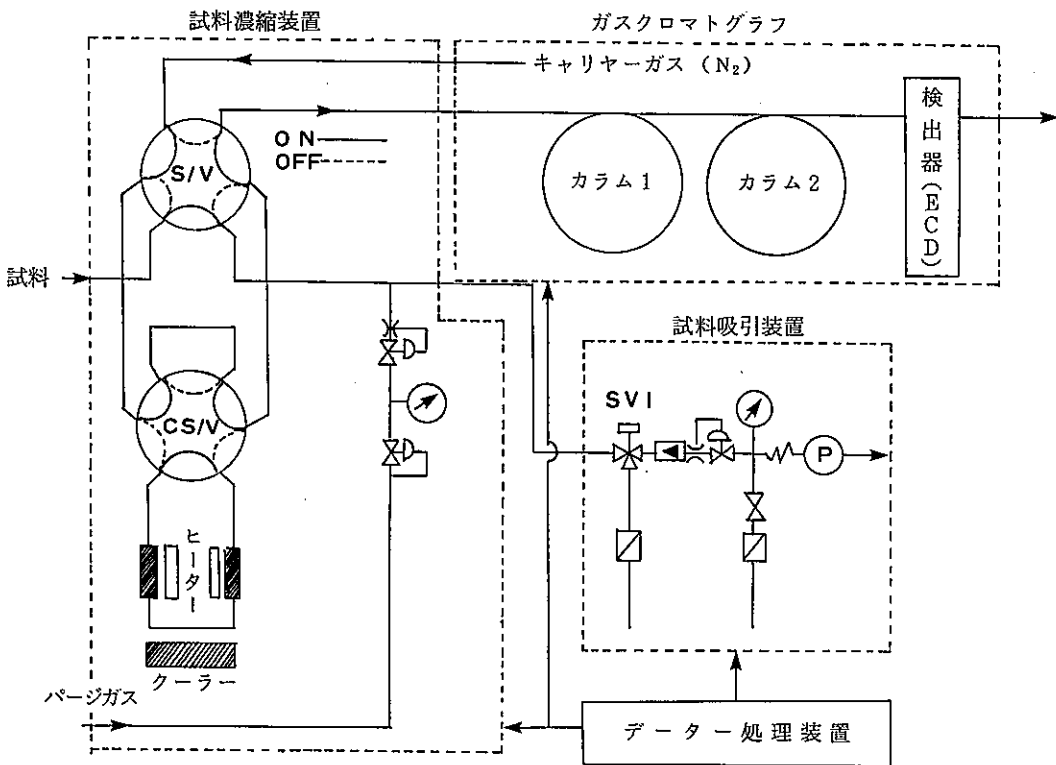


図4 装置構成図

フで分離検出を行う。④試料濃縮準備では、濃縮管を電子冷却するとともに流路内を窒素(N₂)ガスでバージして次の試料濃縮の準備をする。⑤試料濃縮では、冷却した濃縮管に試料大気を導入し濃縮を行う。このときに、低濃度レベルの大気成分分析で問題となる装置内の吸着は、試料導入前に1~3分間吸引し、サンプリングラインを大気成分と平衡にする。

これらのタイムシーケンス例を図5に示す。

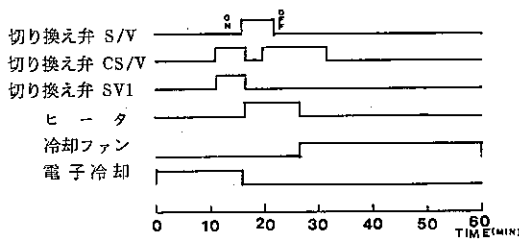


図5 測定シーケンス例

イ 測定条件の検討

(ア) 分離カラム

今回測定対象とした①ジクロロメタン ②四塩化炭素 ③1,1,1トリクロロエタン ④クロロホルム ⑤トリクロロエチレン ⑥テトラクロロエチレン ⑦トリクロロフルオロメタン(フロン11) ⑧1,1,2トリクロロフルオロメタン(フロン113)を対象に何種類かのカラムを検討した結果、分離を助長して表1に示すカラムを用いることとした。カラム充填剤は、ポーラスシリカビーズに液相を化学結合させてある弱極性の Ucon oil 50LB 550X と、極性が強くC₁~C₄の炭化水素異性体の分離が良く、また、溶剤類やC₆までの炭化水素の分析に適している n-octane/porasil との組合せである。

目的物質の現れるピーク順序は、フロン11, フロン113, ジクロロメタン, 四塩化炭素, 1,1,1トリクロロエタン, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンであった。

(イ) 吸着剤

吸着剤として用いた, Porapak ps は, 吸着型のポーラスポリマビーズであり一般の吸着剤に較べ吸着力は弱く, 極性物質の吸着等は起こしにくい。また, 保持時間

表1 測定条件

捕集濃縮条件	
濃縮用吸着剤	: PORAPAK PS
濃縮管	: φ4 φ3 SUSパイプ 80mm
濃縮温度	: 約0℃
回収温度	: 190℃
分析条件	
分離カラム	: 内径φ3 ガラスカラム
カラム1	: Ucon oil 50LB 550X 10% on Anakrom SD 60/80mesh 3m
カラム2	: N-octane/Porasil C 100/120 mesh 1m
キャリアガス	: N ₂ 40ml/min
カラム温度	: 70℃ (昇温なし)

の変動が少なく水の影響がない。

これらの、分離及び吸着剤により環境大気中の低沸点有機塩素化合物の捕集分析ができるが、回収率及び破過については更に検討をする必要がある。

(2) まとめ

標準クロマトグラム例を図6に示す。このシステムに

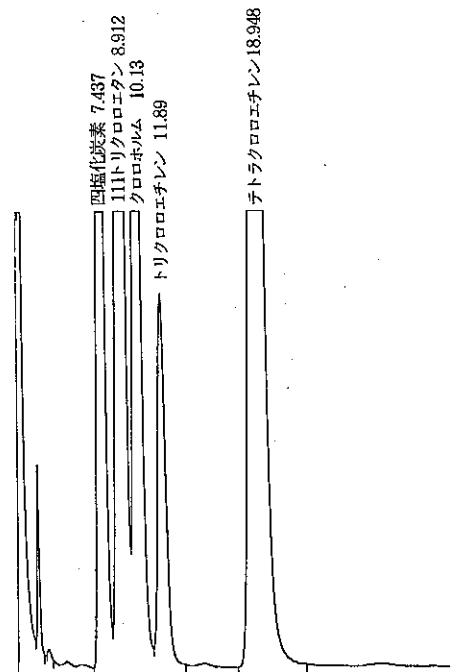


図6 四塩化炭素等標準クロマトグラム例

よる採取から分析までのすべての処理は、1時間で完了する。

本報告で検討した低沸点有機塩素化合物の1時間周期の自動測定装置を用いることで、環境大気中の濃度変動を把握できる可能性が出て来た。さらにシステムに詳細な検討を加え、本装置を用いた環境大気調査結果は、別途報告をしたい。

参考文献

- 1) 大気部ら：化学物質による環境汚染に関する研究（第1報），東京都環境科学研究所年報1990年，p.212.
- 2) 前田恒昭：環境大気中の塩素化炭化水素・フロン自動測定，第30回大気汚染学会講演要旨集，p.159（1989）.
- 3) 茅島正資，青木一幸：低沸点炭化水素の測定手段としての低温吸着法の検討，東京都環境科学研究所年報1989年，p.42.