

大気中ハロゲン化炭化水素の測定について

On the Measurements of Halogenated Hydrocarbons in the Ambient Air

久保正弘
Masahiro KUBO

はじめに

有機ハロゲン化合物は、環境中で難分解性のものも多く、また、発ガン性、変異原性等にも問題があるものもある。したがって、これらの物質による大気汚染、水質汚濁、地下水汚染等について多くの調査、研究がなされている。

このうち低級ハロゲン化炭化水素は、近年、ドライクリーニング剤、金属洗浄剤、スプレー溶剤等として多量に使用されており、地下水分析については、公定法として標準分析法¹⁾が示されている。また、大気分析についても多数の報告がある。^{2)~20)}

今回、通常よく用いられているTenax GCに試料を濃縮後、ECD検出器を利用するガスクロマトグラフ法を、当所に適用しうる分析法として検討し、あわせて環境大気中の濃度測定を行ったので、その結果について報告する。

測定方法および調査方法

1. 試料採取

島津製作所製悪臭用1ℓ真空びんをメタノールで十分洗浄し、乾燥後、メタノールに浸しておいたテフロンコーティングしたシリコンゴム栓を取りつける。その後、真空びんをリボンヒーターで加熱しながら、10分間脱気し、つぎに、室温に放置しながら、モレキュラーシーブ5Aおよび液体酸素冷却したTenax GCを通して精製した超高純度窒素ガスを1.5 kg/cm²に加圧充てんする。この真空びんを翌朝まで屋外に放置しておき、翌朝、再び脱気および窒素ガス充てんを行い、アルミ箱で遮光し、現場へ運搬した。

試料採取は、図1のように真空びんをダイヤフラムポンプに接続し、2ℓ/minで10分間大気を吸引した。

2. 試料分取およびGC分析

GC分析には、注射針およびコックを付けたガラス製

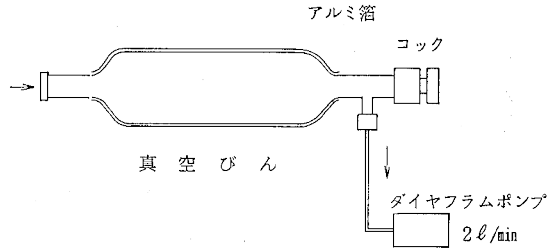


図1. 試料採取方法

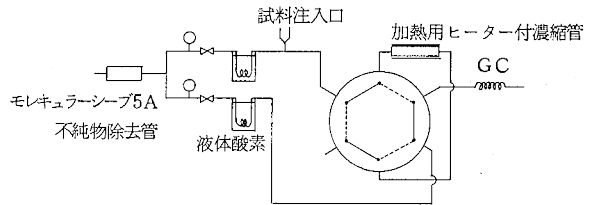


図2. 試料濃縮・分析装置
— 試料濃縮時
--- GC分析時

100 ml 容量注射筒に約 100 ml の試料を分取して行った。すなわち、試料を採取した真空びんをリボンヒーターで加熱し、真空びんのシリコンゴム栓部に注射針を通し、気体の体積膨張を利用して注射筒に約 100 ml を分取する。注射筒に分取した試料は、室温で、80mlに計量する。

本分析装置は図2に示すとおりである。この装置では、試料濃縮と加熱導入時に汚染を防ぐ目的で、6方コックを用いて、試料濃縮と分析を連続して行うようにした。

先に分取した試料は、図2の試料注入口に注射針を介して接続する。6方コックを濃縮側に切り換え、注射筒のシリンジを押しながらTenax GC 0.2 gを充てんした濃縮管に試料を導入する。その後2分間パーズ用窒素ガスを流す。次いで、6方コックを分析側に切り換え、約1分半後、ベースラインが安定した時に、濃縮管を220℃に6分間加熱して、試料をGC分析部に導入して分析した。

3. 検量線の作成

測定対象物質であるクロロホルム、1,1,1-トリクロロ

エタレ、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの各物質をメタノールに溶解し、標準溶液とする。なお、5物質はすべて特級を用いた。

前述の方法で調整した真空びんを加熱しながら、脱気し、脱気後、標準溶液をマイクロシリンジで注入、気化させ、精製窒素ガスを充てんして標準ガスとする。これを試料と同様に分析を行う。真空びんへの標準溶液の注入量を段階的に変えて、検量線を作成した。

なお、四塩化炭素は単品で、他の4物質は混合して、標準溶液、標準ガスを調整した。

GC 分析条件

ガスクロマトグラフ機種	島津GC-4CM
加熱導入装置	島津FLS-1
カラム	Silicone DC-550 20% ChromosorbW (AW-DMCS) 60~80 mesh 3mmφ×3m
カラム温度	70℃
注入部温度	180℃
キャリアガスN ₂	34ml/min
検出器	ECD
標準溶液濃度 (ng/μl)	
クロロホルム	1.49
1,1,1-トリクロロエタン	0.719
四塩化炭素	0.0797
トリクロロエチレン	0.731
テトラフルオロエチレン	0.162

4. 環境大気調査

調査は図3に示す6地点で昭和60年7、11月および昭和61年3月の各月において、1日1回サンプリングを連続4日間行った。サンプリング時間は午前10時から11時の間で、6地点ほぼ同時に行った。

結果および考察

1. 試料の採取、濃縮法について

試料の採取は、通常用いられている、テフロン製バックを用いる方法^{12) 19)}、減圧した真空びんを用いる方法^{8) 10) 14) 16)}、Tenax GCを用いる常温吸着法等^{3) 4) 7) 9) 19)}を検討した。しかし、いずれの方法も、室内空気が原因と思われる汚染による、ガスクロマトグラフ上のピークが除去できず、低濃度分析では誤差要因が大きくなるため、いずれの採取法も不適当であった。そこで、最もよく、用いられている真空びんによる採取法を中心に種

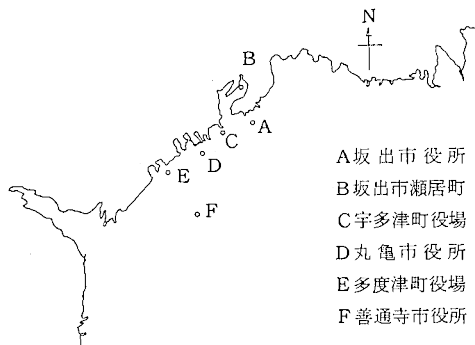


図3 測定地点の位置

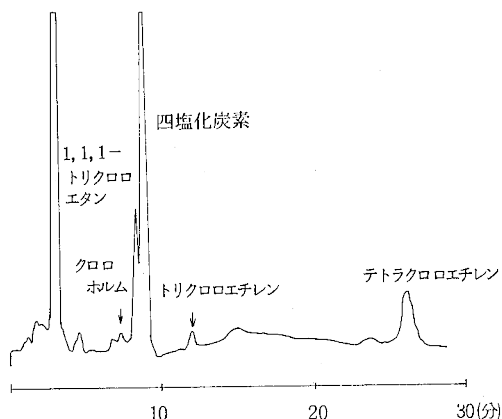


図4 環境大気試料のクロマトグラム

々検討を行った結果、次のような点に留意すれば、ほぼ満足すべき測定ができることがわかった。分析上問題となる点は、試料採取容器等を減圧状態にすると、実験室内空気による汚染が起り、これを除去することが困難になることに起因しているため、すべての状態を精製した窒素ガスで軽く加圧しておくことである。すなわち、真空びんは、すべて精製窒素ガスで加圧状態で保存、運搬すること、真空びんから試料を分取するにも、加熱による体積膨張を利用すること、GC分析装置等の配管はすべてステンレスを使用し、加圧状態に保つこと、試料濃縮もパージ用ガスを流した状態で行うこと、分析時に濃縮側の配管の汚染を防ぐため、常にパージ用窒素ガスを流しておくこと等である。さらに、分取時に針穴のあいた栓はその都度交換した。さらに、充てん用、パージ用およびキャリア用窒素ガスは、超高純度ガスをモレキュラーシーブ5Aと液体酸素を通して精製した。

以上のような注意をはらっても四塩化炭素だけは完全に除去することができなかったため、ブランク値として補正した。

2. 環境大気測定結果について

表 1. ハロゲン化炭化水素測定結果

(単位 ppb)

調査地点	調査項目	調査年月日	昭和60年	7月	7月	7月	11月	11月	11月	11月	昭和61年	3月	3月	3月	最高	最低	平均
			7月16日	17日	18日	19日	26日	27日	28日	29日	3月25日	26日	27日	28日			
A 坂出市役所	クロロホルム	0.16	0.04	0.08	0.22	0.12	0.11	0.27	ND	0.03	0.16	0.07	0.16	0.27	ND	0.12	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.29	0.22	0.26	0.40	0.25	0.34	0.46	0.19	0.21	0.51	0.52	0.69	0.69	0.19	0.36	
	四塩化炭素	0.14	0.11	0.09	0.18	0.11	0.09	0.10	0.09	0.13	0.11	0.16	0.11	0.18	0.09	0.12	
	トリクロロエチレン	0.08	0.10	0.06	0.60	0.08	0.18	0.21	0.06	0.09	0.19	0.28	0.37	0.60	0.06	0.19	
B 坂出市瀬居町	クロロホルム	0.03	0.04	0.08	0.04	0.04	0.06	0.07	0.06	0.03	0.06	0.68	0.05	0.68	0.03	0.10	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.33	0.23	0.30	0.31	0.11	0.31	0.63	0.19	0.21	0.50	0.60	0.86	0.86	0.11	0.38	
	四塩化炭素	0.14	0.10	0.10	0.11	0.06	0.09	0.09	0.13	0.10	0.11	0.11	0.11	0.14	0.06	0.10	
	トリクロロエチレン	0.07	0.14	0.07	0.12	0.03	0.14	0.21	0.12	0.09	0.21	0.24	0.34	0.34	0.03	0.15	
C 宇多津町役場	クロロホルム	ND	0.04	0.09	0.06	ND	0.59	0.04	ND	0.03	-	-	0.06	0.59	ND	0.09	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.27	0.19	0.24	0.29	0.23	0.26	0.48	0.18	0.31	-	-	0.73	0.73	0.18	0.32	
	四塩化炭素	0.09	0.10	0.09	0.10	0.11	0.09	0.09	0.07	0.13	-	-	0.10	0.13	0.07	0.10	
	トリクロロエチレン	0.08	0.11	0.06	0.10	0.06	0.12	0.23	0.05	0.09	-	-	0.29	0.29	0.05	0.12	
D 丸亀市役所	クロロホルム	ND	0.04	0.04	0.07	ND	0.04	0.05	ND	ND	0.06	0.07	0.09	0.09	ND	0.04	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.29	0.20	0.22	0.47	0.23	0.30	0.69	0.24	0.21	0.50	0.56	1.2	1.2	0.20	0.43	
	四塩化炭素	0.10	0.10	0.09	0.10	0.11	0.09	0.10	0.08	0.09	0.10	0.12	0.10	0.12	0.08	0.10	
	トリクロロエチレン	0.09	0.08	0.08	0.14	0.06	0.09	0.27	0.06	0.09	0.18	0.34	0.32	0.34	0.06	0.15	
E 多度津町役場	クロロホルム	0.03	0.03	0.08	0.03	0.04	0.04	0.13	ND	0.03	0.06	0.09	0.11	0.13	ND	0.06	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.27	0.20	0.28	0.40	0.25	0.30	0.51	0.46	0.12	0.43	0.66	0.81	0.81	0.12	0.39	
	四塩化炭素	0.11	0.10	0.10	0.12	0.13	0.09	0.10	0.07	0.07	0.11	0.24	0.12	0.24	0.07	0.11	
	トリクロロエチレン	0.06	0.07	0.07	0.11	0.08	0.11	0.24	0.08	0.05	0.15	0.24	0.49	0.49	0.05	0.15	
F 普通寺市役所	クロロホルム	0.03	0.03	0.03	0.05	ND	-	ND	0.05	0.03	0.09	0.10	0.08	0.10	ND	0.04	
	1,1,1-トリクロロエタン	0.30	0.31	0.22	0.34	0.49	-	1.1	0.28	0.19	-	0.60	0.81	1.1	0.19	0.46	
	四塩化炭素	0.10	0.12	0.09	0.12	0.11	-	0.09	0.08	0.09	0.09	0.12	0.11	0.12	0.08	0.10	
	トリクロロエチレン	0.08	0.13	0.03	0.12	0.05	-	0.26	0.11	0.07	0.16	0.25	0.59	0.59	0.03	0.17	
		0.08	0.06	0.03	0.10	0.02	-	0.57	0.04	0.02	0.07	0.16	0.40	0.57	0.02	0.14	

注) ND: クロロホルム 0.03>, 1,1,1-トリクロロエタン 0.01>, 四塩化炭素 0.01>, トリクロロエチレン 0.02>, テトラクロロエチレン 0.01>

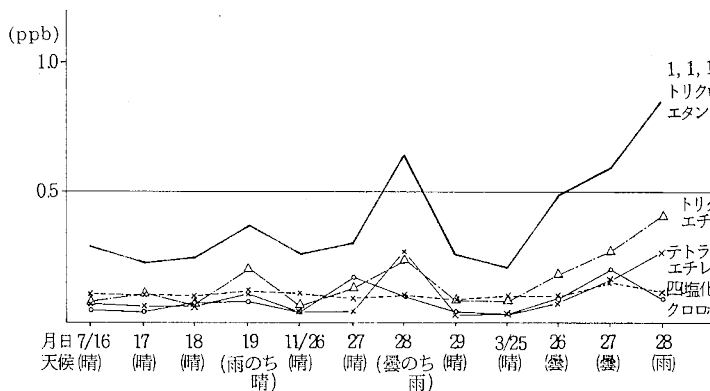


図 5 ハロゲン化炭化水素日別平均値

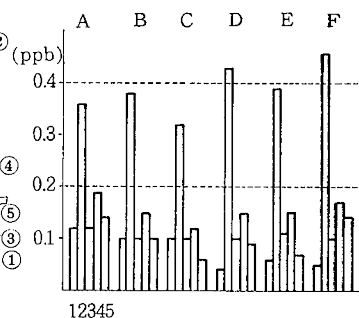


図 6 ハロゲン化炭化水素地点別平均値

環境大気試料のクロマトグラムは、図4のようになり、このパターンはあまり変化がなかった。1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素の分離は十分ではなかったが、四塩化炭素のピークがあまり変化がなく、両物質とも定量できた。

6地点における測定結果は表1のとおりであり、日別平均値をプロットしたのが図5であり、地点別平均値を示したのが図6である。表1、図5から明らかなようにクロロホルム、四塩化炭素は、日別の変動があまりみられなかった。特に四塩化炭素はほとんど変動がなかった。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は、天候により大きな変動が認められた。表1、図6より地点間の濃度を比較してみると、クロロホルムはA、B、Cの地点の方が、D、E、Fの地点よりやや高かったが、1,1,1-トリクロロエタンでは逆の傾向が認められた。四塩化炭素は地点間でもほとんど差は認められなかった。

今回の測定結果を他県の測定値と比較してみると、クロロホルムは、名古屋市の0.075 ppb¹⁹⁾、宮城県の0.08~0.10 ppb¹⁶⁾、京都府の0.02~0.33 ppb²⁰⁾、神戸市の0.1 ppb前後¹⁷⁾の値などと同程度の濃度であった。四塩化炭素は、日本におけるバックグラウンド濃度と言われている0.107 ppb¹⁵⁾に近い値であり、全国的にも0.1 ppb²⁾、^{15)~17)}、¹⁹⁾、²⁰⁾程度の値が観測されている。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは比較の変動がはげしいため、比較がむずかしい面はあるが、京都府の0.11 ppb、0.15 ppb²⁰⁾、東京都の0.15 ppb、0.11 ppb¹⁵⁾(ただし最低値)神戸市の0.05~0.3 ppb、ND~0.2 ppb程度¹⁷⁾などと同程度の値であった。1,1,1-トリクロロエタンは5物質の内でもっとも変動がはげしく0.11~1.2 ppb(平均0.39)の範囲であり、京都府の0.02~0.21²⁰⁾により高い値であったが、東京都の0.2~8.5 ppb¹⁵⁾、名古屋市の0.67 ppb¹⁹⁾、神戸市の0.05~2.4 ppb¹⁷⁾よりは低い値であった。

今回の測定は1日1回のスポット測定のため、発生源等の考察はできないが、6地点における濃度差はあまり大きくなく、日別変動もほぼ同様であり、また、季節別変動もほとんどみられなかった。

なお、環境大気調査結果は、すでに昭和60年度大気汚染調査結果²¹⁾に公害課から発表済みである。

文 献

- 1) 佐谷戸安好：環境技術，13，5，57(1984)
- 2) 渡辺征夫，渡辺公雄，松下秀鶴：第21回大気汚染学会講演要旨集，169(1980)
- 3) 奥野年秀，辻 正彦，山崎富夫，他：第22回大気汚染学会講演要旨集，486(1981)
- 4) 鈴木 茂，沼川美登利，佐藤静雄：第23回大気汚染学会講演要旨集，420(1982)
- 5) 今村 清，藤井 徹：第23回大気汚染学会講演要旨集，422(1982)
- 6) 奥野年秀，吉岡昌徳，辻 正彦，他：第24回大気汚染学会講演要旨集，392(1983)
- 7) 山崎富夫，辻 正彦，奥野年秀，他：第24回大気汚染学会講演要旨集，468(1983)
- 8) 今村 清，藤井 徹：第24回大気汚染学会講演要旨集，469(1983)
- 9) 山崎富夫，辻 正彦，奥野年秀，他：第25回大気汚染学会講演要旨集，261(1984)
- 10) 早田寿文，古谷長蔵，貞兼康伸，他：山口県公害センター年報，4，22(1979)
- 11) 古谷長蔵，貞兼康伸，田辺 泰，他：山口県公害センター年報，5，13(1979)
- 12) 藤井 徹，今村 清：大阪府公害監視センター所報調査研究編，3，15(1978)
- 13) 奥野年秀，辻 正彦，新谷幸三，他：兵庫県公害研究所研究報告書，6，1(1974)
- 14) 小泉俊一，加藤愛子，安倍睦夫，他：宮城県公害技術センター報告書，9，64(1980)
- 15) 富永 健：環境技術，10，4，56(1981)
- 16) 安倍睦夫，小泉俊一，加藤愛子，他：宮城県公害技術センター報告書，10，26(1981)
- 17) 奥野年秀：兵庫県公害研究所研究報告書，16，23(1984)
- 18) 富永 健，巻出義紘：環境技術，13，5，62(1984)
- 19) 川本克也，早川守彦：名古屋市公害研究所報，14，17(1984)
- 20) 西浦 貢，江阪 忍：京都府衛生公害研究所年報，30，103(1985)
- 21) 香川県環境保健部公害課：昭和60年度大気汚染調査結果，77(1986)