

札幌市における大気中の低沸点 有機塩素化合物濃度について

立野 英嗣 伊藤 正範 大谷 倫子 前田 博之
菊地由生子

要 旨

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の低沸点有機塩素化合物について、札幌市内の事業所の敷地境界及び一般環境中の濃度を調査した。

この結果、機械部品工場及び金属メッキ工場ではトリクロロエチレン、ドライクリーニング工場ではテトラクロロエチレン、印刷工場の一部では1,1,1-トリクロロエタンが高い濃度を示すという特徴が認められたが、一般環境中の濃度はいずれも低い値を示した。

また、それぞれの事業所の濃度の間には大きな較差が認められた。

1. はじめに

トリクロロエチレンを始めとする低沸点有機塩素化合物は、油脂を溶解する性質が強力であること、価格が安いこと、不燃性のため安全であること等の特性を持っていることから、金属メッキ工場や機械部品工場で脱脂剤や洗浄剤、ドライクリーニング工場で洗浄剤として広く用いられている。

しかし、これらの化合物には一般的に毒性の強いものが多く、変異原性や発がん性を持つものも多いといわれている^{2) 3)}。

近年、これらによる地下水の汚染が大きな社会問題となっており、飲料水に使用する地下水には厚生省の暫定的水質基準が定められている⁴⁾。

しかし、これらの化合物は環境中に排出される場合、地下水よりも大気中に排出されるものの方が遙かに多いといわれており、これらの人体に対する影響を論議する場合、大気中の濃度を把握することが不可欠である⁵⁾。

大気中の低沸点有機塩素化合物の濃度を測定するための試料採取方法としては、活性炭^{6) 7)}、TENAX GC⁸⁾、POLAPAK^{9) 10)}等を充てんした捕集管による方法、真空びん¹¹⁾、ステンレス缶¹²⁾、テドラバッグ¹³⁾による方法等多くの捕集方法が開発され、大気中濃度についても多くの報告がある^{11), 13) ~ 16)}が、札幌市における大気中の低沸点有機塩素化合物濃度の調査の事例は少ない。そこで、札幌市における大気中の濃度の実態を把握することとし、今回発生源及び一般環境濃度に

ついて調査を行い、その結果を取りまとめたので報告する。

2. 方 法

2-1 試薬及び器具

・塩素化炭化水素類混合標準液(溶媒抽出法用)・関東化学製を使用した。この溶液1ml中には1,1,1-トリクロロエタン400ng、トリクロロエチレン1,500ng、テトラクロロエチレン400ng及び四塩化炭素100ngを含む。

これを使用の都度、n-ヘキサン(水質試験用)で希釈してガスクロマトグラフ用の標準溶液とした。

・マイクロシリンジ・Hamilton社製シリンジ、液体用及び気体用を使用した。

・試料採取用ポンプ・柴田理化学器械製ミニポンプMP-50W型を使用した。

・試料採取用バッグ・ジーエルサイエンス製サンプリングバッグ(内容積20ℓ)を使用した。

このバッグは使用前に内部を純窒素で充分洗浄し、その後純窒素を真空ポンプで除去して使用した。

2-2 装 置

・ガスクロマトグラフ・日立263-50型(ECD検出器付 線源⁶³Ni)を使用した。

・データ処理装置・島津クロマトパックC-R6Aを使用した。

2-3 調査地点及び調査期間

・調査地点・札幌市内の機械部品工場、金属メッキ工

場、ドライクリーニング工場、印刷工場等の発生源の敷地境界及び一般環境

・調査時期：平成2年10月3日(水)～11日(木)

2-4 試料採取方法

事業所の敷地境界及び一般環境のそれぞれの調査地点において、吸引ポンプを用いて毎分2ℓの速度で20ℓテドラーバッグに大気試料を捕集した。

この調査地点の風上、風下の2地点を試料採取地点とした。

捕集した試料はガスタイト形シリンジを用い、その0.5～5.0mlを直接ガスクロマトグラフに注入することにより濃度を求めた。ガスクロマトグラフの分析条件等については概ね「大気汚染物質測定法指針」¹⁷⁾に従った。

3. 結果及び考察

3-1 検量線の作成

2-1に示した塩素化炭化水素類混合液を50～200倍と段階的にn-ヘキサン(水質試験用)で希釈したものを作製し、それぞれの溶液の5μℓづつをガスクロマトグラフに注入し、得られたピークの高さを縦軸に濃度(ng)を横軸にとり、検量線を作成した。

本方法による定量下限値は、大気試料5mlを用いることとし、塩素化炭化水素類混合液を500倍に希釈したものを5μℓ注入して得られたピークの高さを定量下限としたことから、トリクロロエチレンは1μg/m³、テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンは0.3μg/m³、四塩化炭素は0.1μg/m³となる。

また、検量線は分析の都度、新たに作成することとした。

3-2 ガスクロマトグラフの分析条件

分析カラムとしては、Silicone DC-550¹⁷⁾が示されているが、このカラムは、1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素の分離が充分でないため、1,1,1-トリクロロエタンの分析にはSilicone DC-200を用いた。

これら2種類のカラムを用いることにより、今回分析の対象とした4物質すべてが分析可能であった。

なお、今回の分析条件は表1のとおりである。

また、標準液のクロマトグラムを図1及び図2に示したが、いずれのカラムを用いた場合でも15分以内で分析が完了した。

表1 ガスクロマトグラフの分析条件

カラム充填剤	1) 液相 20% DC-550
担体	Chromosorb W AW DMCS (60～80メッシュ)
	2) 液相 20% DC-200
担体	Chromosorb W AW DMCS (60～80メッシュ)
カラム	内径3mm×長さ3m ガラスカラム
分析温度	カラム 80℃
	注入口 200℃
	検出器 250℃
キャリアーガス及び流量	純窒素, 60ml/min
試料の注入量	0.5～5.0ml

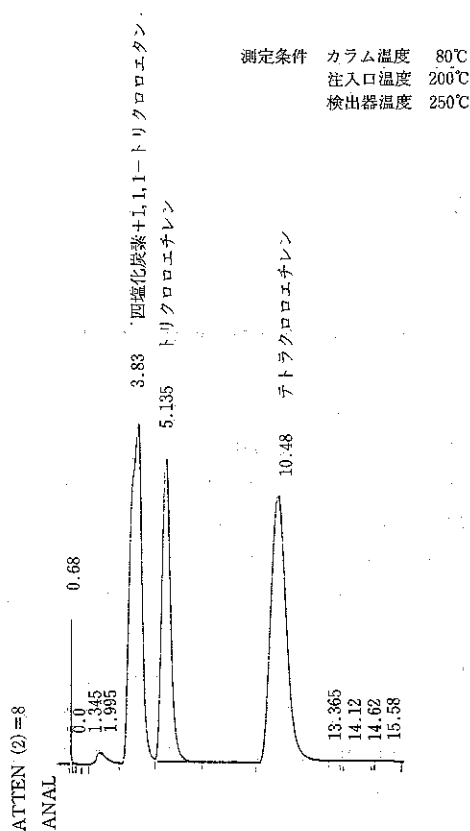


図1 DC-550のクロマトグラム

3-3 大気試料の分析結果

大気試料の分析結果を表2に示した。

金属メッキ工場及び機械部品工場におけるトリクロロエチレンの濃度はnd(<1)～9,800μg/m³、テトラクロロエチレンはnd(<0.3)～2.7μg/m³、1,1,1-ト

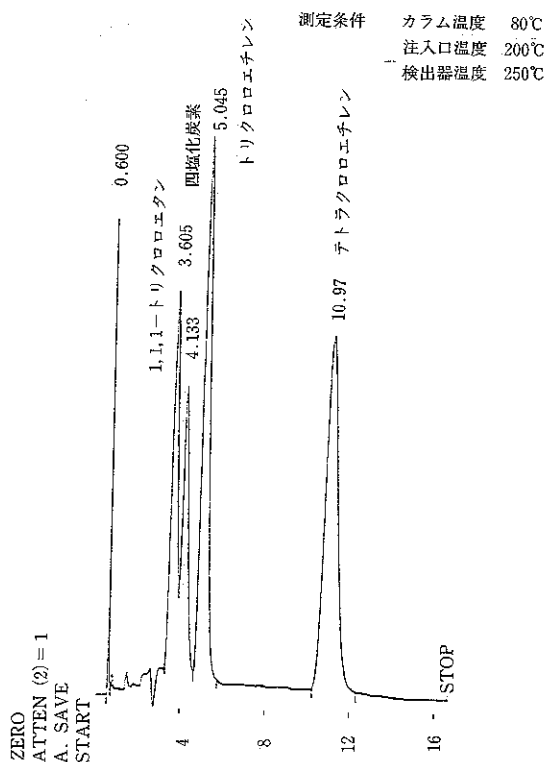


図2 DC-200 のクロマトグラム

リクロロエタンは $nd(<0.3) \sim 2,500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 四塩化炭素は $0.5 \sim 92 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

ドライクリーニング工場におけるトリクロロエチレンの濃度は $nd(<1) \sim 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, テトラクロロエチレンは $2.3 \sim 1,200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1,1,1-トリクロロエタンは $1.4 \sim 48 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 四塩化炭素は $0.3 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

印刷工場におけるトリクロロエチレンの濃度は $nd(<1) \sim 9.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, テトラクロロエチレンは $nd(<0.3) \sim 1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1,1,1-トリクロロエタンは $1.1 \sim 1,600 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 四塩化炭素は $0.5 \sim 0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲であった。

また一般環境におけるトリクロロエチレンの濃度は $nd(<1) \sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, テトラクロロエチレンは $nd(<0.3) \sim 5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 1,1,1-トリクロロエタンは $0.6 \sim 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 四塩化炭素は $0.3 \sim 3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

今回の調査結果は、機械部品工場及び金属メッキ工場からはトリクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタン、ドライクリーニング工場からはテトラクロロ

エチレン、印刷工場からは1,1,1-トリクロロエタンを排出していることを示している。

また、それぞれの事業所から排出される有機塩素化合物の濃度は事業所により大きな較差があることがわかった。

一方、一般環境におけるこれらの低沸点有機塩素化合物濃度は、事業所敷地境界の結果と比較すると低い濃度を示しており、環境庁大気規制課の調査結果¹⁸⁾とはほぼ同様の濃度であった。

今回、発生源から高濃度の排出が認められた施設のうち、ドライクリーニング工場は住宅密集地に立地するものも多く、付近住民あるいは作業従事者の労働環境の面からも、さらに詳細な調査を行う必要があると思われる。

4. まとめ

1) トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンについて、発生源及び一般環境中の濃度を調査した。

この結果、機械部品工場及び金属メッキ工場ではトリクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンが、ドライクリーニング工場ではテトラクロロエチレンが、印刷工場の一部では1,1,1-トリクロロエタンが高い濃度を示した。

2) 一般環境においては、全ての低沸点有機塩素化合物が低い濃度を示したが、この結果は環境庁大気規制課の調査結果¹⁸⁾とはほぼ同様の濃度であった。

3) 発生源から高濃度の排出が認められた施設の一部には、住宅密集地に立地しているものもあり、付近住民あるいは作業従事者の労働環境の面からも、さらに詳細な調査を行う必要があると思われる。

表2 札幌市における大気中の低沸点有機塩素化合物濃度

測定地点		低沸点有機塩素化合物			
		1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
金属メッキ工場	A-①	3.6	0.9	600	1.2
	A-②	21	1.2	9,800	2.7
	B-①	61	—	<1	0.6
機械部品工場	C-①	2.0	0.8	27	<0.3
	C-②	1.2	0.5	92	<0.3
	D-①	2,500	—	<1	0.4
	D-②	770	—	<1	0.4
	E-①	3.1	0.5	<1	<0.3
	E-②	<0.3	92	<1	<0.3
ドライクリーニング工場	F-①	6.8	0.6	5.8	240
	F-②	4.1	0.9	1.5	83
	G-①	48	2.0	15	240
	G-②	2.8	0.3	5.2	160
	H-①	1.4	0.4	<1	2.3
	H-②	2.1	0.7	15	1,200
	I-①	7.9	0.8	3.6	※
	I-②	6.5	0.7	1.4	※
印刷工場	J-①	1.1	0.5	9.8	1.4
	J-②	1.2	0.5	6.0	<0.3
	K-①	1.2	0.8	<1	<0.3
	K-②	1.1	0.8	<1	<0.3
	L-①	83	—	<1	0.9
	L-②	470	—	<1	0.6
	M-①	1,400	—	<1	0.3
	M-②	1,600	—	<1	0.3
一般環境	N-①	2.2	3.7	1.1	5.6
	N-②	1.7	0.7	<1	2.1
	O-①	1.6	0.6	<1	1.4
	P-①	0.6	0.8	1.1	1.4
	Q-①	0.8	0.3	<1	<0.3

注) ※印は測定不能、—印は未測定のものを示す。

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 測定下限値は、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、トリクロロエチレン $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、四塩化炭素 $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

5. 文 献

- 1) 浦野紘平・水質汚濁研究, 8, 269-273, (1985).
- 2) 有害物質による地下水汚染実態調査委員会・昭和57年環境庁委託業務結果報告書.
- 3) 山根靖弘ら・「環境汚染物質と毒性, 有機物質編」, 南江堂, (1980).
- 4) 厚生省環水第15号:「水道におけるトリクロロエチレン, テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタン対策について」, 昭和59年2月18日.
- 5) 浦野紘平ら・公害と対策, 24, 13, 45-54(1988).
- 6) Sykes, A. L. etc: Anal. Chem., 52, 1630-1633, (1980).
- 7) 長谷川敦子ら・第31回大気汚染学会講演要旨集, 268, (1990).
- 8) Krost, K. J. etc: Anal. Chem., 54, 810-817, (1982).
- 9) Van Tassel, S: Anal. Chem. 53, 2130-2135, (1981).
- 10) 飯塚徹谷ら:第24回大気汚染学会講演要旨集, 357, (1983).
- 11) 清宮隆治ら:第31回大気汚染学会講演要旨集, 283, (1990).
- 12) 巻出義紘ら:日本化学会誌, 1, 133-144, (1981).
- 13) 富山県公害センター・富山県公害センター年報, 10, 33-46, 昭和56年度.
- 14) 安部睦夫ら・宮城県公害技術センター報告, 10, 26-29, (1981).
- 15) 川本克也・名古屋市公害研究所報, 14, 17-20, (1984).
- 16) 高橋篤ら・第31回大気汚染学会講演要旨集, 267, (1990).
- 17) 環境庁大気保全局・129「大気汚染物質測定法指針」, (昭和63年3月).
- 18) 環境庁大気規制課・平成元年度未規制大気汚染物質モニタリング調査結果, (平成2年12月).

Concentration of Volatile Atmospheric Organochlorine Compounds

Hidetsugu Tatenno, Masanori Ito, Tomoko Otani,
Hiroyuki Maeda, Yuko Kikuchi

ABSTRACT

The concentrations of volatile organochlorine compounds, for example, tri-chloroethylene, tetra-chloroethylene, and so on, were measured at the boundaries of some factory sites and in the general atmosphere in Sapporo.

The following findings were obtained;

The concentrations of tri-chloroethylene were higher around the mechanical parts factories and the metallic plating factories.

At the dry cleaning factories, however, relatively high level of tetra-chloroethylene was detected. And at some printing offices 1, 1, 1-tri-chloroethane was detected.

There were remarkable differences among the concentration at those various factories.

On the other hand, the concentration of each substance in general atmosphere were lower.