低沸点有機塩素化合物の大気環境中濃度とその挙動

小田 淳子, 前田 泉, 市川 省吾

岡山県環境保健センター

(〒701-02 岡山市内尾739-1)

[平成4年4月9日受理]

Atmospheric Concentration and Behavior of Volatile Chlorinated Hydrocarbons

Junko ODA, Izumi MAEDA, and Syogo ICHIKAWA

Okayama Prefectural Institute for Environmental

Science and Public Health

(739-1 Uchio, Okayama, 701-02)

[Received April, 9, 1992]

Summary

Concentrations of volatile chlorinated hydrocarbons (VCHs) in atmosphere were investigated in 1990 to 1991 by GC/MS using a wide-bore capillary column and behavior of these compounds was studied. Atmospheric concentration levels of VCHs in rural district were around one tenth compared with ones in industrial district or indoor. Relationship between atmospheric VCHs concentrations and meteorological parameters or other pollutants concentrations which were measured with automatic instruments were investigated and it was clarified that variation pattern of VCHs concentrations in atmosphere was similar to that of nitrogen oxides (NO_x). Also, this study showed an essential pattern of daily and seasonal variations.

Key words: volatile chlorinated hydrocarbons, GC/MS, rural district, daily and seasonal variation, meteorological parameter

1. 緒言

大気中バックグランド濃度測定調査によるとハロカーボン類の大気中濃度はわずかに増加する傾向を示しており¹⁾, ハロカーボン類による成層圏のオゾン破壊は今や地球規模の問題に発展している。難分解性の四塩化炭素や1,1,1-トリクロロエタンはクロロフルオロカーボンと同様、塩素を成層圏まで運ぶ運搬者として指摘されており、これら低沸点有機塩素化合物 (VCHs) による成層圏のオゾンの破壊が懸念されている¹⁾。1987年に提示されたモントリオール議定書では、特定フロン5種と特定ハロン3種、その後四塩化炭素及び1,1,1-トリクロロエタンを含めてその使用及び製造を将来的に制限または中止する方向が定められた。さらにVCHsは人

体への有害性から化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律で、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンは指定化学物質に、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは第2種特定化学物質に指定されている。このような観点から、これらVCHsの排出に対する有効な対策を求めることは極めて重要である。

大気中のVCHs濃度は他の汚染物質と同様、気団の移動や気圧配置等によって、或いは発生源からの放出量に依存して大きく変動するので、大気中におけるVCHsの実態を解明するためには多数のデータの収集と長時間サンプリングしたデータによる解析が必要と考えられる。VCHsに関するこれまでの他の調査例²⁻⁹⁾を見ると、試料の捕集は1, 2時間単位のバッチサンプリング方式が主体で長時間の連続的捕集が少ないこと、更に短期間の

データに基づくものが多く、特に濃度変動や季節変動を考慮した長期的な測定は少ない^{2,3)}。また年間を通じた長期の連続調査の場合では、試料の自動採取装置を開発したり⁴⁻⁷⁾、試料捕集時間を24時間或いは1週間単位に長期化して実施しているが^{8,9)}、日変動のように詳細な変動はつかみにくい。

そこで著者らは大気環境レベルにおけるVCHsの汚染状況を把握するため、2時間の連続試料捕集が可能な装置を作製して採取装置の安定性、捕集管の破過容量等について検討した。本装置を用いて田園地域の1地点に於いてVCHsを連続的に捕集して11か月間調査を行った。調査結果と同期間中の大気汚染自動測定機データ及び気象パラメータデータと比較しその関連性について解析を行なったところ、装置の有効性を証明すると共に環境大気中のVCHsの日変動、季節変動について新たな知見を得たので報告する。

2. 実験装置及び方法

2.1 捕集方法

試料捕集にはガラスライニング製ステンレス管（内径1/4インチ、長さ18cm）に0.8gのCarbopack B（SUPELCO社）を充填して捕集管に使用した。この捕集管は予めキャリアガスを流しながら250℃で12時間程度加熱し、妨害成分を追い出した後、室温まで冷却してステンレス製キャップ（スウェジロック社製）を用いて密栓し、試料採取まで蓋付きバイレックス製ガラス試験管内に保存した。捕集管の破過容量及び保持容量の測定は捕集管をGCに接続してGCカラムとして使用し目的物質をGCに注入した時出現するピークの保持時間とピーク幅から算出した¹⁰⁾。また回収率の測定は、対象物質の標準ガス試料を予め吸着させた捕集管に清浄空気3～6Lを通過して捕集管に残存する標準物質量を測定することにより求めた。試料採取装置は小型ミニポンプ（シバタ製MP-2N型）とフローメータを組み合わせ、軽量簡便な装置を作製した。本法での試料捕集は連続2時間採取法を採用し、採取流量は25ml/minで行なった。用いた装置の試料採取精度を検討するため装置6台を使用して実際の環境大気試料3Lを捕集管に同時採取し、分析を行った。

2.2 試薬及び標準ガスの調製

クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、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は東京化成工業製（GC用）を、四塩化炭素は和光純薬製（特級）を使用した。検量線の作成はVCHsの原液1～2μlを予め洗浄した真空瓶に注入気化させた後、清浄な窒素ガスで希釈して所定濃度の標準ガスを調製して行った。

- 1: Heater block made of aluminum
- 2: Sampling tube packed with Carbopack B 0.8g (made of stainless steel whose inside was coated with glass)
- 3: Heater controller
- 4: Sample injection port
- 5: GC oven equipped with automatic cryogenic system by liquid CO₂

Fig. 1 Schematic diagram of the analytical system

2.3 測定操作

大気中のVCHsの測定法には吸着剤に捕集した試料を加熱してガスクロマトグラフ（GC）に全量導入する方法^{7,11)}と吸着剤で捕集した成分を溶剤で脱離させGC（ECD）に導入する方法¹²⁻¹⁴⁾がある。本調査では低濃度レベルの測定を行うため感度の得られる全量注入法を採用した。

分析はメガボアカラムを用いたGC/MS法¹⁵⁾により行った。分析システムの概要をFig. 1に示した。まず捕集管（2）の盲蓋をはずして、捕集管の試料採取側に注射針を取り付け、捕集管をGC注入部（4）に接続する。GCカラム恒温槽（5）は予め液体炭酸ガスを用いて、0℃に冷却保持した後、キャリアガスを捕集管に流し捕集管を室温から240℃まで約2分間で加熱昇温して10分間保持し溶出成分をカラムの先端部に再濃縮した。その後GCを分析条件に示したカラム温度プログラムに従って昇温し、溶出する成分のSIM測定を行ない、検量線から各VCHsの濃度を算出した。SIM法でモニターするイオンは強度の強いフラグメントイオンあるいは分子イオン2個を各々選んだ。GC/MSの分析条件は次のようであった。

Column	: DB-1(J&W) 30m x 0.53mm i.d.
5μm Film thickness
Column temp.	: 0℃(3min.)-8℃/min.-30℃-
3℃/min.-65℃-12℃/min.-
200℃(10min.)

Carrier gas : Helium, Head pressure 22Psi
(Flow rate 25ml/min)
Injection mode : Packed column inlet
Injection Temp. : 120°C Separator temp.: 200°C
Ion source temp. : 230°C Ionization voltage: 70eV
Ionization current : 300 μ A
Monitor ion(m/z) : Chloroform(83,87)
1,2-Dichloroethane(62,98)
1,1,1-Trichloroethane(97,119)
Carbon tetrachloride(119,121)
Trichloroethylene(97,130)
Tetrachloroethylene(164,166)
Instrument : JEOL JMS-DX303

2. 4 測定地点及び測定時期

特定の発生源や自動車等の移動発生源が近隣にある場合は、VCHsの濃度変動はこれら汚染物質の影響に大き

く支配されることが考えられる。そこで測定地点は県内の代表的な田園地域に位置する建物を選定して、地上から15mの高さで行なった。当地点は市中心部及び工業地域から10数km離れた地点に位置し、周囲の影響を受けにくい状況下にある。また気象測定用自動測定機を備えている。測定期間は、季節の気象状況と大気の安定性を考慮して5期間を選定した。Fig. 2は山頂（岡山市高倉山）と地上（岡山市南輝）の気温の差の1時間値を月平均値で示したものである。気温差が小さいときは大気が安定になる傾向があり、大気は7月頃に不安定、12月頃に安定になりやすい。これを基に春型気象として4月下旬を、梅雨明け後の夏型気圧配置として7月下旬を、秋の気象として10月下旬を、大気が安定な傾向を示す時期として12月中旬を、冬型の気圧配置として2月中旬を選定した。測定期間中は各時期とも3～4日間の連続採取とした。採取時期とその気象状況は表1の通りであった。

Fig. 2 Monthly variation of temperature difference at Okayama City from April 1988 to March 1992

Temperature difference means a value on subtraction of temperature at the ground 5m below the sea from temperature at the mountaintop 450m. Monthly average of temperature difference was calculated by using the following equation.

$$\text{Monthly average of temperature difference} = \frac{\text{temperature difference} * \text{appearance frequency of the hour}}{\text{measured time number in a month}}$$

Table 1 Meteorological conditions during sampling periods (試料採取時期の気象の概要)

採 取 期 間	気 象 状 況
1990年4月24～26日	24日冬型の気圧配置、晴れときどき曇り、 25-26日移動性高気圧の圏内、晴れ
7月30～8月2日	日本海の高気圧の圏内、30日晴れ 一時曇り所により雷雨。 31日晴れ、1日晴れ
10月20～22日	移動性高気圧の圏内、20日晴れ、21日晴れ、22日晴れ一時曇り
12月16～18日	冬型気圧配置16日晴れ時々曇り、17日低気圧が東進晴れ後 曇り一時雨、18日冬型曇り時々晴れ
1991年2月17～19日	冬型気圧配置、17日荒れ模様で曇り時々雪、18日風強く曇り一時雨 19日冬型で風強く曇り

2. 5 自動測定機による測定

VCHsの挙動の解析に自動測定機データのうち風速(WV)及び温度(TEMP)は試料採取地点の自動測定機データを使用した。また、二酸化硫黄(SO₂)、二酸化窒素(NO₂)、一酸化窒素(NO)、浮遊粒子状物質(SPM)、オキシダント(OX)、メタン(CH₄)、非メタン(nCH₄)、湿度(RHUM)、日射量(SUN)は試料採取地点から約500m近傍に位置する大気汚染監視測定局のデータを使用した。

3. 結果と考察

3. 1 捕集方法の検討

3. 1. 1 捕集管及び装置の性能

Table 2はVCHsの保持容量及び破過容量を示したものである。対象とする6物質の30℃における保持容量は3.4L以上であった。破過容量は、クロロホルムが2.9Lでやや3Lを下回ったが他は3L以上であった。空気3Lを通気した回収率試験では、本捕集管でVCHsが保持できることが明らかになった。

3. 1. 2 採取装置の安定性

Table 3は低流量(25ml/min)で繰り返し試料採取を行なった時の装置の安定性について調べた結果である。変動率はクロロホルム、テトラクロロエチレンが各々19%と36%でやや大きい値を示したが、他は6～11%であった。クロロホルムとテトラクロロエチレンは検出下限値付近の低濃度レベルで検出されたためと思われる。

3. 2 環境大気中の測定結果

3. 2. 1 環境大気中の濃度レベル

Table 4は検出した低沸点化合物6物質の平均値、検出範囲(最小値-最大値)及び変動率を示したものである。物質別にみると1,1,1-トリクロロエタンが0.26～8.63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値2.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を検出し、最も濃度が高かった。平均値の最も低いのは1,2-ジクロロエタンの0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。変動率の最も低かったのはテトラクロロエチレンの46%であるが、変動率の最も高かったのはトリクロロエチレンの187%である。

3. 2. 2 他の環境濃度との比較

今回得られたVCHsのデータが他のVCHs環境濃度と比較してどの濃度レベルにあるかを見るため、工業地域周辺測定結果及び同時期に行った室内の測定結果との比較を行った。Table 5にその結果を示す。一般住宅の室内(台所、居間)ではクロロホルムが8.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で田園環境平均濃度の16倍、1,1,1-トリクロロエタンが4.61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で約2倍の高濃度を示した。一方、研究施設においてこれらのVCHsを使用していない実験室の測定例では、クロロホルムが19.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で田園環境平均濃度の40倍、1,1,1-トリクロロエタンが8.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で約3.2倍であり、四塩化炭素が7.25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で5.7倍、テトラクロロエチレンが11.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で35倍の高濃度を示した。一般住宅においてこれらのVCHsを高濃度に検出した理由としては、室内に使用されている建築資材等からの分解発生が考えられる。一方、研究施設の実験室内でVCHsを使用していないにも関わらず高濃度で検出され

Table 2 Retention volume and breakthrough volume of VCHs

Volatile Chlorinated Hydrocarbons	Retention		Volume (L)	
	20℃	25℃	30℃	35℃
1,1-Dichloroethane	3.9	2.9	2.1	1.7
1,2-Dichloroethane	7.1	5.2	3.9	2.9
Chloroform	6.3	4.6	3.4	2.5
1,1,1-Trichloroethane	29*10 ³	20*10 ³	14*10 ³	10*10 ³
Carbon tetrachloride	26*10 ³	18*10 ³	13*10 ³	95*10 ²
Trichloroethylene	14*10 ⁴	94*10 ³	63*10 ³	43*10 ³
Tetrachloroethylene	18*10 ⁵	12*10 ⁵	75*10 ⁴	49*10 ⁴

Volatile Chlorinated Hydrocarbons	Breakthrough		Volume (L)	
	20℃	25℃	30℃	35℃
1,1-Dichloroethane	3.3	2.5	1.9	1.4
1,2-Dichloroethane	5.8	4.2	3.1	2.4
Chloroform	5.4	3.9	2.9	2.1
1,1,1-Trichloroethane	24*10 ³	17*10 ³	12*10 ³	86*10 ²
Carbon tetrachloride	22*10 ³	15*10 ³	11*10 ³	79*10 ²
Trichloroethylene	13*10 ⁴	85*10 ³	57*10 ³	39*10 ³
Tetrachloroethylene	14*10 ⁵	90*10 ⁴	58*10 ⁴	38*10 ⁴

Table 3 Precision of sampling system

Compound	Mean($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S.D.	C.V. (%)
Chloroform	0.16	0.03	19
1,2-Dichloroethane	0.30	0.03	8.8
1,1,1-Trichloroethane	1.37	0.09	6.9
Carbon tetrachloride	2.41	0.15	6.4
Trichloroethylene	0.40	0.04	11
Tetrachloroethylene	0.10	0.02	36

Notes : n = 6

S.D. ; Standard deviation

C.V. ; Coefficient of variation

Table 4 Atmospheric concentrations of VCHs in rural district
(April, July, August, October, December/1990, February/1991)

Compound	Sample number	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		Mean	Range(Min.-Max.)	C.V.(%)	Detection limit
Chloroform	137	0.47	0.04-3.61	110	0.04
1,2-Dichloroethane	138	0.22	0.05-1.15	89	0.03
1,1,1-Trichloroethane	137	2.44	0.26-8.63	61	0.04
Carbon tetrachloride	137	1.24	0.36-3.49	53	0.10
Trichloroethylene	135	0.53	0.03-7.03	187	0.03
Tetrachloroethylene	138	0.33	0.061-0.93	46	0.01

たが、これは他の室で VCHs を用いている可能性があることに加えて冬期の暖房使用で施設内空気が循環しているため汚染を受けたことによると思われる。また工業地域周辺の戸外環境では、夏期に於ける濃度が田園地域の年間平均濃度より全体として10倍高い濃度で検出された。冬期の濃度は $0.08 \sim 0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり田園地域の $0.49 \sim 2.57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較的近い低濃度レベルであった。工業地域周辺環境の夏期濃度が田園地域より高い理由として、当地区には1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等 VCHs の取扱い事業所が存在しているためと考えられる。

しかし、田園地域の VCHs 濃度は高い濃度順に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>クロロホルム>テトラクロロエチレン>1,2-ジクロロエタンであり、工業地域（夏期）周辺環境では1,2-ジクロロエタン>四塩化炭素>トリクロロエチレン>テトラクロロエチレン>クロロホルム>1,1,1-トリクロロエタンの順であることから、田園地域の VCHs は工業地域の影響を受けていないことが明らかになった。

また、これらの測定結果を川本、浦野氏らの報告による日本での環境中 VCHs 濃度の測定例¹⁶⁾と比較すると、田園地域での測定データは大気中濃度レベルの範囲内にあるが、都市大気に比べて低濃度側に位置することが判明した。

Table 5 Comparison of concentration levels of VCHs in air (1989-1991)

					($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
Volatile Chlorinated Hydrocarbons (V C H s)	Outdoor			Indoor	
	Rural district (1990-1991)	Industrial district		House	Laboratory
		Summer	Winter	(kitchen or	(experimental
		(August	(January	living room)	room)
		(August	(January	(Feb./1991)	(Dec./1990)
		/1989)	/1990)		
Chloroform	0.47	2.51	0.08	8.06	19.45
1,2-Dichloroethane	0.22	7.45	0.69	0.14	0.58
1,1,1-Trichloroethane	2.44	1.67	0.87	4.61	8.12
Carbon tetrachloride	1.24	4.90	0.53	1.07	7.25
Trichloroethylene	0.53	3.41	0.17	0.37	1.14
Tetrachloroethylene	0.33	3.25	0.33	0.34	11.96

Notes : Values are the average of 4~138 measurements

Table 6 Correlation coefficients between atmospheric VCHs concentrations and meteorological parameters or other pollutants

Volatile Chlorinated Hydrocarbons(VCHs)	Meteorological parameters and pollutants by automatic measuring instrument										
	NO2	NO	SO2	SPM	OX	CH4	n-CH4	WV	TEMP	RHUM	SUN
Chloroform	+0.14	+0.06	+0.28	*+0.32	-0.01	+0.10	-0.01	-0.07	+0.19	+0.08	+0.04
1,2-Dichloroethane	*+0.28	+0.12	*+0.39	*+0.45	+0.11	-0.02	-0.07	+0.03	+0.06	-0.05	+0.05
1,1,1-Trichloroethane	*+0.40	*+0.45	-0.06	+0.16	*-0.46	*+0.39	*+0.38	-0.22	-0.15	*+0.41	*-0.27
Carbon tetrachloride	+0.05	-0.01	-0.20	-0.07	+0.01	-0.09	-0.07	+0.24	-0.28	+0.13	-0.04
Trichloroethylene	*+0.36	*+0.31	-0.18	+0.02	-0.23	+0.07	+0.03	+0.12	*-0.46	*+0.27	-0.12
Tetrachloroethylene	*+0.52	*+0.46	*+0.32	*+0.45	-0.19	+0.15	+0.20	-0.14	-0.07	+0.11	+0.02
total V.C.H.	*+0.41	*+0.38	+0.02	+0.27	*-0.29	+0.21	+0.21	-0.05	-0.17	*+0.32	-0.14

Notes : NO2=nitrogen dioxide, NO=nitrogen monoxide, SO2=sulfur dioxide, SPM=suspended particle material,

OX=oxidant, CH4=methane, n-CH4=non methane, WV=wind speed, TEMP=temperature on ground,

RHUM=relative humidity, SUN=solar irradiation * = $p < 0.001$

Measurements were taken in 1990-1991 (n=138)

3. 2. 3 汚染物質と自動測定機データとの関連

前項で述べたように田園地域のVCHsデータは局地的汚染の影響を受けていないデータであることが明らかになった。VCHsが他の汚染物質とどのような関連性を持つかを調べるため自動測定機データと比較検討した。自動測定機データは1時間値を基本にしているため、同期間中の2時間平均値を求めて解析に供した。Table 6にVCHsと自動測定機データ11項目との相関係数、有意性検定の結果を示している。自動測定機による他の汚染物質との関連性をみると、クロロホルム、四塩化炭素を除く4種のVCHsはNO₂と危険率0.1%で有意であり、また1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレンはSO₂、SPMと弱いながら正の相関が認められた。気象項目との関連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温度または湿度と相関が認められた。

3. 2. 4 VCHs濃度の変動要因

VCHs濃度の変動要因を解明するため138個のデータについて主成分分析を行った結果をTable 7に示す。主成分分析の20因子のうち固有値1以上を示した第4成分までを抽出した。各々の固有値と共通性の中に占める割合は第一因子(Z1)が5.19(26%)、第2因子(Z2)が3.92(20%)、第3因子(Z3)が2.64(13%)、第4因子(Z4)が1.65(8%)で全因子の67%であった。各固有ベクトル値を比較すると、第1因子で1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、総VCHs量(totalVCHs)が各々-0.31, -0.25, -0.27でNO₂、NOの-0.36, -0.30と同じ負方向にベクトル値を持ち、OXの0.32とは逆向きベクトル値を示している。Fig. 3及び4に1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、NO₂、NOの時系列変化を示したが、類似した変動が認

Table 7 Results of principal ingredient analysis among VCHs, meteorological data and other pollutants (n=138)

VCHs, other pollutant meteorological parameter	F a c t o r			
	Z1	Z2	Z3	Z4
Chloroform	-0.05	0.26	0.17	-0.34
1,2-Dichloroethane	-0.02	0.34	0.19	0.02
1,1,1-Trichloroethane	-0.31	0.01	0.19	-0.09
Carbon tetrachloride	-0.20	0.01	0.38	-0.27
Trichloroethylene	-0.22	-0.03	0.33	0.02
Tetrachloroethylene	-0.25	0.20	0.20	0.19
total-VCHs	-0.27	0.07	0.34	-0.15
S O 2	0.02	0.45	-0.15	0.07
S P M	-0.17	0.37	-0.18	0.12
O X	0.32	0.26	0.20	0.06
N O 2	-0.36	0.06	-0.14	0.12
N O	-0.30	-0.04	-0.12	0.21
C H 4	-0.11	0.05	-0.35	-0.37
n- C H 4	-0.28	-0.05	-0.14	0.33
W V	0.19	-0.19	0.35	-0.04
T E M P	0.15	0.36	-0.20	-0.20
R H U M	-0.28	-0.14	-0.20	-0.35
S U N	0.22	0.23	0.13	0.28

-	z1	z2	z3	z4
peculiar value	5.19	3.92	2.64	1.65
contribution rate	0.26	0.20	0.13	0.08
cumulative contribution	0.26	0.46	0.59	0.67

Notes : SO₂=sulfur dioxide, SPM=suspended particle materials,
 NO₂=nitrogen dioxide, NO=nitrogen monoxide,
 OX=oxidant, CH₄=methane, n-CH₄=non methane,
 WV=wind speed, TEMP=temperature on ground
 RHUM=relative humidity, SUN=solar irradiation

Fig. 3 Timely variation of atmospheric concentrations in 1990-1991
[1,1,1-Trichloroethane; Nitrogen dioxide; Nitrogen monoxide]
1,1,1-Trichloroethane Nitrogen dioxide Nitrogen monoxide

Fig. 4 Timely variation of atmospheric concentrations in 1990-1991
[Tetrachloroethylene; Nitrogen dioxide; Nitrogen monoxide]
Tetrachloroethylene Nitrogen dioxide Nitrogen monoxide

められた。第2因子では1,2-ジクロロエタン, SO_2 , SPM, 温度は正值であり同方向のベクトル値を示した。第3因子では四塩化炭素, トリクロロエチレンの0.38, 0.33に対して風速が0.35で正方向に, メタン, 非メタンが-0.35, -0.14で負方向の値を示した。第4因子はクロロホルム, 四塩化炭素がメタン, 湿度と同じ負方向に, 非メタンと逆向きのベクトルを示した。第1, 第2及び第3因子の性格を明らかにするため各主成分スコアと, 関連する項

目の自動測定機のデータをプロットすると, Fig. 5に示すように第1因子と NO_2 では相反した変動パターンが認められた。OX, 気温, 日射量は日中に高く, 夜間に低くなるのに対し, 逆に NO_2 濃度は日中に低く, 夜間に高くなるという日変動を示し, 第一因子は日変動に関係の深い因子と考えられる。Fig. 6は第2因子と温度との関係を示しているが, 類似した変動パターンを持ち, 夏期に高く冬期に低くなることから第2因子は季節変動に

Fig. 5 Variation pattern of Z1-score and NO₂ concentration

Fig. 6 Variation pattern of Z2-score and temperature

関係のある因子と考えられる。Fig. 7は第3因子の各スコアと風速データの関係を示し、類似のパターンが認められた。第3因子は汚染物質のトリクロロエチレン、四塩化炭素が正方向に、メタン、非メタンが負方向を示す動きからみて汚染物質の風による移入と考えられる。第4因子については関連項目をプロットしてみたが明確な意味付けは困難であった。

3. 2. 5 VCHsの日変動

自動測定機データとの解析によって、VCHsには日変

動があることが推定された。全測定データについて2時間の単位による各時間帯毎に該当するデータの平均値を求めてFig. 8に示した。物質により濃度差はあるが、いずれも日の出後数時間経過した8～10時と、日没後数時間経過した20～22時頃の風にピークを示すことが認められた。より詳細に検討するため1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンの4月の日変動を2時間毎にFig. 9に示した。測定期間中の気象概況は高気圧に覆われて穏やかに晴れ、放射冷却

Fig. 7 Variation pattern of Z3-score and Wind speed
 Score Z3 Wind speed
 —————

Fig. 8 Daily variation of average concentrations of VCHs on sampling time

☒ Chloroform ■ 1,2-Dichloroethane ▨ 1,1,1-Trichloroethane
 ■ Carbon tetrachloride ☒ Trichloroethylene ■ Tetrachloroethylene

が進んで冷え込みが強かった。第1日目は冬型の気圧配置で、日中風速7 mの強い北～西(NW)系の風が吹いて一般風が主であったが、2日目から風は弱まり南～東系(SE)に変わり、一般風から海陸風が入った。第3日目から風速は更に弱まり、南～西(SW)系の海陸風が発達して同時に日中の温度も徐々に上昇した。Fig. 9で3物質はいずれも風に上昇し、海陸風が発達してくるにつれて濃度の減少が認められた。

3. 2. 6 VCHsの季節変動

Fig.10は季節別のVCHs濃度を示している。12月にVCHs各物質の平均値濃度が高く、4月、10月には濃度が低くなる季節変動を示した。このことは他の自動測定機データの季節変動と比較すると、夏期低く、12月高くなるという同様の変動パターンが認められた。

気温、風速等の気象要因が日変動及び季節変動をすると同様にNO₂、NO、SPM等の汚染質も日変動及び季節変動をするといわれている¹⁷⁾。Giorgioらはイタリアの

Fig. 9 Daily variation of atmospheric concentrations of VCHs in 24-26 April

都市大気及び人血液中VCHsの定量により、日変動、季節変動が存在することを報告している¹⁸⁾。本結果は大気中VCHs濃度の挙動について一部を解析したものであるが、Giorgioらと類似した知見が認められた。

4. まとめ

VCHsは人体に対する安全性や環境汚染への懸念から、大気中への排出対策を求めることは極めて重要である。大気中のVCHsの挙動を解明するため、試料捕集法の検討と連続試料採取による調査を行い、VCHs濃度と自動測定機データとの関連性について解析した。

(1) 大気中のVCHs濃度の測定に、Carbopack Bを用いた大気試料の常温吸着捕集と予め液体炭酸ガスで冷却

したGCワイドボアカラムへの試料の再濃縮法を組み合わせた測定方法を採用した。その結果、特にキャピラリカラムへのガス試料導入装置を使用せず低濃度レベルでの分析が可能であることがわかった。

(2) 田園地域における大気中VCHsの測定では、その濃度は日本での報告例のレベル範囲にあるが、低濃度域にあった。また、一般住宅及び研究施設の室内や夏期の工業地域周辺環境におけるVCHs濃度とは約1/10低い濃度であった。

(3) VCHsの大気中に於ける挙動は他の汚染物質と同様日変動及び季節変動をすることが明らかになった。

Fig. 10 Seasonal variation of atmospheric concentrations of VCHs

☐ Chloroform ■ 1,2-Dichloroethane ▨ 1,1,1-Trichloroethane
 ■ Carbon tetrachloride ☐ Trichloroethylene ■ Tetrachloroethylene

謝 辞

本研究を行うに当たり、大気の安定性について貴重な資料と御助言をいただいた岡山市公害監視センターの藤原福一氏に深謝致します。

要 約

大気における低沸点有機塩素化合物の挙動を解明する目的で、ワイドボアカラムを用いたGC/MSで、1990～1991年にかけてこれらの濃度実態調査を実施した。田園地域における低沸点有機塩素化合物の大気中濃度レベルは工業地域や室内の濃度レベルのおよそ1/10であった。大気中の低沸点有機塩素化合物濃度と自動測定機による気象パラメータ及び他の汚染物質との関連について検討した。大気中の低沸点有機塩素化合物の変動パターンは窒素酸化物の動きに似ていること、また明らかに日変動、季節変動をすることが認められた。

文 献

- 1) 富永健：大気中のハロカーボンのバックグラウンド濃度，環境技術，**10**，344-348 (1981)
- 2) 堂道和彦，片岡真樹夫，山本 修，小谷茂夫他：環境大気中未規制物質調査，広島市衛生研究所年報，**4**，73-77 (1984)
- 3) 飯田芳男，代島茂樹：環境大気中の揮発性有機塩素化合物の濃度，第31回大気汚染学会講演要旨集，332 (1990)
- 4) 横内陽子，前田恒昭：揮発性有機物質の吸着濃縮／

キャピラリーガスクロマトグラフィーによる全自動分析，ぶんせき，**1**，100-104 (1990)

- 5) 横内陽子，安部喜也：大気中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の低温濃縮／キャピラリーガスクロマトグラフィー／水素フレイムイオン化検出法による連続自動測定，分析化学，**38**，40-45 (1989)
- 6) 浅井勝一，後藤正志，渡辺 伸，石井大道：オンカラム低温濃縮／キャピラリーガスクロマトグラフィーによる作業環境中の有機溶剤混合蒸気の同時定量，分析化学，**38**，218-223 (1989)
- 7) 沖 典男，山崎富夫，吉岡昌徳，奥野年秀：オートサンプラーを用いた大気中のハロゲン化炭化水素の測定，兵庫県立公害研究所研究報告，**21**，53-57 (1989)
- 8) 長谷川敦子，前田裕行ほか，神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会：神奈川県臨海地区におけるフロン及び有機塩素系物質の環境濃度調査，第32回大気汚染学会講演要旨集，222 (1991)
- 9) 川本克也，浦野紘平：大気中有機ハロゲン化合物長期モニタリングのための捕集方法，日本化学会誌，**9**，1746-1752 (1987)
- 10) Seshadri, S., Bozzelli, J. W.: Collection of vapors of selected chlorocarbons and benzene on tenax GC. *Chemosphere*, **12**, 809-820 (1983)
- 11) 環境庁環境保健部保健調査室：「平成2年度化学物質分析法開発調査報告書」，250-255 (1991)
- 12) Kebbekus, B. B., Bozzelli, J. w.: Determination of selected toxic organic vapors in air by adsorbent

- trapping and capillary gas chromatography, *J. Environ. Sci. Health Part A Environ. Sci. Eng.*, **17**, 713-723 (1982)
- 13) 環境庁環境保健部保健調査室：「平成2年度化学物質分析法開発調査報告書」, 238-249 (1991)
- 14) 浦野紘平, 川本克也, 安部欣文, 大作正寿：低沸点有機塩素化合物の大気中濃度と摂取量評価, 公害と対策, **24**, No. 13, 1369-1378 (1988)
- 15) 小田淳子, 前田 泉, 市川省吾：低沸点有機塩素化合物の環境大気中濃度と挙動について, 第31回大気汚染学会講演要旨集, 263 (1990)
- 16) 川本克也, 浦野紘平：大気中有機ハロゲン化合物の測定方法と調査例, 大気汚染学会誌, **21**, 179-190, (1986)
- 17) 森口 実, 千秋鋭夫, 小川 弘：環境濃度の解析手法, pp. 111-120, 「環境汚染と気象」, 朝倉書店, 東京 (1990)
- 18) Giorgio, G., Roberto, B., Enzo, S.: Volatile halogenated hydrocarbons in urban atmosphere and in human blood. *Arch. Environ. Health*, **45**, 101-106 (1990)