Ⅷ 調 査 報 告

大気中における低沸点有機塩素化合物に関する調査

児玉　仁*・斉藤　勝美

要　旨

大気中における低沸点有機塩素化合物に関して，試料採取方法を含めた分析方法の検討とその確立，活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度の検討，工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定，一般大気環境での濃度測定からなる調査・研究を，平成5年度から7年度までの3年間にわたって実施し，その成果を調査・研究報告として取りまとめているが，ここでは調査報告として，工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定と一般大気環境での濃度測定の結果について報告した。

トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンあるいは1,1,1-トリクロロエタンを使用し，排出口での使用物質の測定値が比較的高い工場・事業所では，捕集地点（敷地境界）によって使用している物質の測定値に大きな違いが認められ，排出口から排出されたものが敷地境界あるいは一般大気環境に対して影響していることをうかがわせる。四塩化炭素は，使用工場・事業所がないのに，敷地境界において殆どの工場・事業所から検出された。排出口および敷地境界での測定結果を，環境庁有機塩素化合物対策検討会が示している有機塩素化合物，業種ごとの測定値と比較してみると，今回の測定結果は低い位置にランクしていると考えられた。

一般大気環境では，トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンは，定量下限値以下かあるいはそれに近い値であった。1,1,1-トリクロロエタンの測定値は，春期では0.38-1.32μg/m^3，夏期では0.48-1.32μg/m^{3}であった。四塩化炭素の測定値は，春期では0.28-0.77μg/m^3，夏期では0.51-0.84μg/m^{3}であった。トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの測定値を，大気環境指針（トリクロロエチレンは250μg/m^3，テトラクロロエチレンは230μg/m^3）と比較すると，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンとも1/100以下であった。また，首都圏での測定結果と比較すると，トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンはやや低い値，1,1,1-トリクロロエタンは同程度，四塩化炭素はやや高い値となっていた。

今回実施した調査・研究で，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素に関しての試料採取方法を含めた分析方法を確立することができ，また活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度も確認することができた。しかし，工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定では，対象とした工場・事業所数が少なく，業種，使用量，排出防止対策の種類ごとの分類・整理までには至らなかった。一般大気環境での濃度にしても，測定地点での測定回数が少なく，濃度レベルの把握にとどまった。今後は，こうした点を踏まえ，業種，使用量，排出防止対策の種類による排出実態を検討するための，排出口および敷地境界での濃度測定，一般大気環境での濃度変化や推移を把握するための調査が必要と考えられる。

1. はじめに

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなど，いわゆる低沸点有機塩素化合物は，不燃性で優れた脱脂能力を有し，しかも揮発性であることから，機械・金属部品や電子部品などの脱脂洗浄剤，ドライクリーニング用洗浄剤などの用途で，多くの産業分野に使用されている。これら物質の多くは，人体への有害性の観点から，「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」により，指定化学物質あるいは特定化学物質として定められいる他，水質汚濁防止法の環境基準健康項目，土壌の汚染に係る環境基準項目となっている。また，地域大気環境汚染防止を目的として，トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの大気環境指針が示されている。

低沸点有機塩素化合物が大気中へ排出される過程としては，洗浄用途における工程からは，気化され

* 現在　秋田県北部流域下水道事務所

た溶剤が回収されずに，局所排気装置を通して，また建て屋の解放部を通して排出されていると考えられている。ドライクリーニングでは，衣類に付着した溶剤の臭いを除く工程である脱臭時に，大気中へテトラクロロエチレン等が排出される量が多いとされている。

低沸点有機塩素化合物に関する調査は，公共用水域や土壌については環境基準が定められているため，基準点での測定に関しては通常業務の中で行われているが，大気中については試料採取法および分析法などが明確になっていないこともあって，当県では工場・事業所からの排出実態，一般大気環境中の濃度レベルの把握は行われていない。1993年（平成5年）に，トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの大気環境指針および大気中への排出に係る暫定対策ガイドラインとともに，試料採取法および分析法などが示され，また大気中へ放出された低沸点有機塩素化合物はいずれ土壌や降雨などに沈着・吸収され，水・土壌環境に影響を及ぼすと考えられることから，工場・事業所からの排出実態，一般大気環境中の濃度レベルの把握とその評価，排出源の一般大気環境に及ぼす影響について検討する調査・研究を，平成5年度から7年度まで行い，その結果を調査・研究報告書（平成8年3月）として取りまとめた。ここでは，調査結果のうち，工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定と一般大気環境での濃度測定について述べる。なお，試料採取方法を含めた分析方法の検討と，活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度の検討については，調査・研究報告書を参照されたい。

2. 調査概要

調査は，1）試料採取方法を含めた分析方法の検討とその確立，2）活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度の検討，3）工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定，4）一般大気環境での濃度測定から組み立てられており，対象とした低沸点有機塩素化合物は，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンの他，1,1,1-トリクロロエタン，四塩化炭素の4化合物とした。排出口および敷地境界での濃度測定は，秋田県における低沸点有機塩素化合物の使用実態のアンケート調査[1]および1988年度の我が国におけるトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの使用実態推計調査[2]を参考に，金属製品製造業，一般機械器具製造業，電気機械器具製造業，輸送用機械器具製造業，精密機械器具製造業および洗濯業の6業種の工場・事業所を対象とした。一般大気環境での濃度測定は，商工業地域，住居地域，田園地域およびバックグランド地域を対象に行った。

3. 調査方法

3.1 工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定

工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定では，出来るだけ実状にあった低沸点有機塩素化合物の排出実態を把握するために，工場・事業所での作業工程，作業時間，その作業の頻度等の作業状況並びに排出防止対策などの設備状況を考慮することが重要であると考えられる。このため，試料採取日の設定や測定地点の選定などに当たっては，上述した内容を対象工場・事業所から事前に聞き取りをし，それを参考とした。また，試料採取時に，低沸点有機塩素化合物の使用状況，排出防止対策などについて，アンケート方式による聞き取り調査を実施した。

対象とした工場・事業所は表1に示すとおり，業種別では金属製品製造業が1工場，一般機械器具製造業が2，電気機械器具製造業が5，輸送用機械器具製造業が1，精密機械器具製造業4，その他の製造業が1で，洗濯業が5事業所の合計19工場・事業所であった。使用低沸点有機塩素化合物でみると，トリクロロエチレンが11工場，テトラクロロエチレンが1工場と5洗濯事業所，1,1,1-トリクロロエタンが3工場で，四塩化炭素の使用工場・事業所はなかった。

試料捕集は，排出口では捕集管（Carbosive G）２本を連結した100mLの注射筒を排出口の深部に挿入し，排出気体100mLを捕集管に通気して行った。敷地境界では，1工場・事業場に関して試料の捕集地点を2カ所とし，図1に示す装置を用い，排出口と同じく捕集管２本を連結したものに，吸引ガス量約200mL/minで，約24時間通気した。

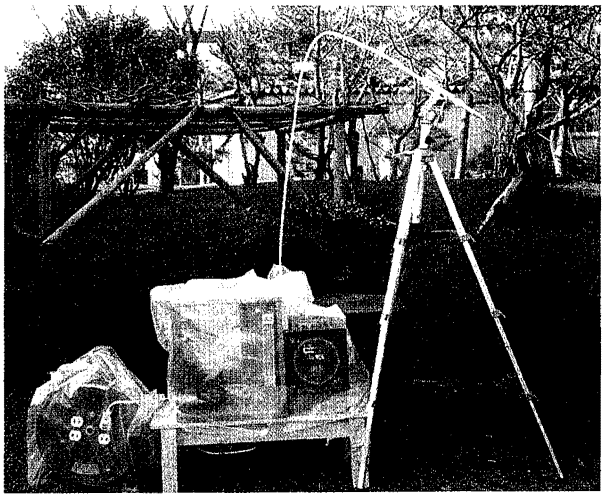

図１　試料捕集装置

排出口での試料捕集後の捕集管は，高濃度域での捕集効率の検討結果，残留農薬試験用トルエン50mLで抽出した場合が最も捕集効率が良かったので，残留農薬試験用トルエン50mLにより抽出してECD/GCで測定をした。敷地境界での試料捕集後の捕集管は，残留農薬試験用トルエン10mLにより抽出してECD/GCで測定をした。なお，測定対象としたトリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素の検出限界と定量下限値は，表2のとおりである。

表1　対象とした工場・事業所

工場・事業場		使用低沸点有機塩素化合物 TCE	PCE	TCET	CTC	使用量(kg/年)	使用用途	排出防止対策	再生蒸留施設
金属製品製造業	A工場	○				150.000	金属部品等の脱脂洗浄	吸着法	有り（吸着法）
一般機械器具製造業	B工場	○				1.400	機械部品の脱脂洗浄	無し	無し
	C工場	○				31.900	機械部品の脱脂洗浄	無し	無し
電気機械器具製造業	D工場	○				10.000	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	E工場			○		600	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	F工場	○				200	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	G工場	○				72.00	半導体部品の脱脂洗浄	吸着法	無し
	H工場	○				12.000	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
輸送用機械器具製造業	I工場			○		50.000	機械部品の脱脂洗浄	無し	無し
精密機械器具製造業	J工場	○				11.000	金属・電気部品の脱脂洗浄	無し	無し
	K工場	○	○			11.000	金属・電気部品の脱脂洗浄	無し	無し
	L工場			○		11.800	金属部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	M工場	○				3.450	金属部品等の脱脂洗浄	無し	無し
その他の製造業	N工場	○				6.000	金属部品等の脱脂洗浄	吸着法	有り（吸着法）
洗濯業	O事業所		○			6.000	ランドリー	吸着法	有り（凝集法）
	P事業所		○			3.000	ランドリー	吸着法	有り（凝集法）
	Q事業所		○			1.500	ランドリー	吸着法	有り（凝集法）
	R事業所		○			500	ランドリー	無し	無し
	S事業所		○			200	ランドリー	無し	無し

TCE：トリクロロエチレン，PCE：テトラクロロエチレン，TCET：1,1,1-トリクロロエタン，CTC：四塩化炭素

表2　検出限界と定量下限値（ng/mL）

化合物名	検出下限値	定量下限値	定量上限値
トリクロロエチレン	2.5	5.0	1500
テトラクロロエチレン	2.0	4.0	400
1,1,1-トリクロロエタン	0.5	1.0	400
四塩化炭素	0.25	0.5	100

定量上限値は，検量線作成時の最高標準溶液濃度である。

3.2　一般環境での濃度測定

測定の対象は，秋田県における低沸点有機塩素化合物の使用実態のアンケート調査[1]を参考に，秋田市，横手市および仁賀保町の3地域とした。これら市町について，商・工業地区，住宅地区，田園地区を設定し，それぞれについて1カ所で測定した。ただし，仁賀保町は，住宅地と商・工業地が混在する比較的小規模な町であるため，商・工業地区と田園地区とした。さらに，バックグランド地域として，森吉山山麓を選定した。測定対象とした地点の住所等を，表3に示した。試料採取の時期は春期および夏期とし，試料の捕集および分析方法は工場・事業所における敷地境界での濃度測定と同じとした。

表3　一般大気環境での測定地点

測定地点名		測定場所	測定場所の住所
秋田市	商・工業地区	秋田保健所地内	秋田市中通2丁目
	住宅地区	個人住宅地内	秋田市広面谷地田
	田園地区	下丁公民館地内	秋田市四ツ小屋字城下当場
横手市	商・工業地区	横手市役所地内	横手市中央8丁目
	住宅地区	個人住宅地内	横手市朝日ヶ丘3丁目
	田園地区	境町支所地内	横手市上境谷地中
仁賀保町	商・工業地区	琴浦公民館地内	仁賀保町平沢琴浦
	田園地区	百目木公民館地内	仁賀保町樋目野字百目木
バックグランド地域		森吉山荘地内	森吉町森吉字湯ノ岱

4. 調査結果および考察

4.1 工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定

対象とした工場・事業所の排出口および敷地境界での測定結果を，表4に示した。排出口については，トリクロロエチレンを使用している10工場（電気機械器具製造業のF工場が工場の都合により測定不能）のトリクロロエチレン測定値は，測定値の範囲が不検出から1,185mg/m^{3}と大きくばらついており，精密機械器具製造業のJ工場は不検出，その他製造業のN工場は定量下限値以下であった。トリクロロエチレンを使用していない工場でのトリクロロエチレンの測定値は，精密機械器具製造業のL工場が7.8-121mg/m^{3}の範囲である以外は定量下限値以下であった。テトラクロロエチレンは，精密機械器具製造業のK工場で使用していたが，試料採取時に使用していなかったこともあって，テトラクロロエチレンの測定値は定量下限値以下であった。洗濯業では定量下限値以下から2,700mg/m^{3}となっており，テトラクロロエチレンを使用していない工場では不検出か定量下限値以下であった。1,1,1-トリクロロエタンを使用しているのは電気機械器具製造業のE工場，輸送用機械器具製造業のI工場および精密機械器具製造業のL工場で，I工場では測定値は11.0mg/m^{3}であるが，E工場とL工場では定量下限値以下であった。四塩化炭素については，それを使用している工場・事業所はなかったが，精密機械器具製造業のK工場で0.36mg/m^{3}の濃度が検出された。他の工場・事業場では，不検出か定量下限値以下であった。

敷地境界については，金属製品製造業のA工場，一般機械器具製造業のB工場，精密機械器具製造業のL工場とM工場からは，4化合物とも検出されなかった。トリクロロエチレン，テトラクロロエチレンあるいは1,1,1-トリクロロエタンを使用し，排出口での使用物質の測定値が比較的高い工場・事業所（金属製品製造業のA工場を除く）では，試料の捕集地点によって使用している物質の測定値に大きな違いが認められた。このことは，排出口から排出されたものが敷地境界あるいは一般大気環境に対して影響していることをうかがわせる。なお，四塩化炭素は，使用工場・事業所がないのに敷地境界において殆どの工場・事業所から検出された。

排出口および敷地境界での測定結果を，有機塩素化合物対策検討会[3]が示している有機塩素化合物，業種ごとの測定値と比較してみると，今回の測定結果は低い位置にランクしていると考えられる。

表4　対象とした工場・事業所での測定値

工場・事業場		排出口（mg/m3）				敷地境界（μg/m3）			
		TCE	PCE	TCET	CTC	TCE	PCE	TCET	CTC
金属製品製造業	A工場	<2.5-1017	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
一般機械器具製造業	B工場	2.9	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
	C工場	720	<2.0	<0.50	<0.25	45.9-319	<0.2-0.2	0.25-0.99	0.06-1.14
電気機械器具製造業	D工場	420	<2.0	<0.50	<0.25	10.4-190	<0.2-0.3	0.54-0.68	0.89-1.02
	E工場	<2.5	<2.0	<0.50	<0.25	<0.2	<0.2-0.4	2.5-64.0	<0.02
	F工場					0.57-0.60	<0.2	0.57-1.01	0.67-0.94
	G工場	184-214	<2.0	<0.50	<0.25	<0.2-45.3	<0.2	0.80-0.90	0.52-0.60
	H工場	1185	<2.0	<0.50	<0.25	9.0-573	0.5-06	0.66-0.80	0.36-0.79
輸送用機械器具製造業	I工場	<2.5	<2.0	11.0	<0.25	<0.2-0.2	<0.2	0.83-2.81	0.79-1.35
精密機械器具製造業	J工場	ND	ND	ND	ND	28.8-30.2	<0.2	0.60-0.89	0.19-0.36
	K工場	699	<2.0	<0.50	0.36	17.1-38.3	<0.2-0.35	0.64-0.79	0.33-0.36
	L工場	7.8-121	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
	M工場	7.3	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
その他の製造業	N工場	<2.5	<2.0	<0.50	<0.25	31.8	<0.2	0.60	0.34
洗濯業	O事業所	<2.5	2700	<0.50	<0.25	<0.2	1.6-56.0	<0.05-8.77	<0.02
	P事業所	<2.5	97	<0.50	<0.25	<0.2	3.2-137	<0.05	<0.02-0.19
	Q事業所	<2.5	130	<0.50	<0.25	<0.2	0.71-349	<0.05-2.40	0.24-0.46
	R事業所	<2.5	220	<0.50	<0.25	<0.2	6.8-283	0.15-0.66	0.13-0.50
	S事業所	<2.5	<2.0	<0.50	<0.25	0.20-0.52	24.5-178	0.32-0.73	0.43-1.16

TCE：トリクロロエチレン，PCE：テトラクロロエチレン，TCET：1,1,1-トリクロロエタン，CTC：四塩化炭素，ND：不検出

4.2 一般環境での濃度測定

一般大気環境での測定結果を，表5に示した。トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンは，秋田市，横手市および仁賀保町の商・工業地区，住宅地区，田園地区でも定量下限値以下かあるいはそれに近い値であった。春期と夏期では，夏期の方が多少高い傾向にある。バックグランド地域のトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの測定値は，定量

下限値以下であった。

1,1,1-トリクロロエタンは，測定地点および測定時期によって多少の違いはあるものの，明確な測定地点による違い，測定時期による差は認められない。測定値は，春期では0.38-1.32μg/m³，夏期では0.48-1.32μg/m³であった。バックグランド地域での値は，春期が0.60μg/m³，夏期が0.76μg/m³

四塩化炭素は，1,1,1-トリクロロエタンと同様，測定地点による違いは認められないが，測定時期では春期よりも夏期の方が多少高い傾向がうかがえる。測定値は，春期では0.28-0.77μg/m³，夏期では0.51-0.84μg/m³であった。バックグランド地域での値は，春期が0.45μg/m³，夏期が0.83μg/m³と商・工業地区，住宅地区および田園地区での値と同じ程度であった。

トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの測定値を，大気環境指針（トリクロロエチレンは250μg/m³，テトラクロロエチレンは230μg/m³）と比較してみると，トリクロロエチレン，テトラク分析方法が異なるものの，トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンはやや低い値，1,1,1-トリクロロエタンは同程度，四塩化炭素はやや高い値となっている。

表5　一般大気環境での測定結果（μg/m³）

測定地点名		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		四塩化炭素	
		春期	夏期	春期	夏期	春期	夏期	春期	夏期
秋田市	商・工業地区	0.2	<0.2	0.3	<0.2	1.13	0.73	0.77	0.71
	住宅地区	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	0.38	0.87	0.28	0.84
	田園地区	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	0.56	0.83	0.42	0.81
横手市	商・工業地区	<0.2	0.3	<0.2	0.5	0.77	1.09	0.58	0.75
	住宅地区	<0.2	0.5	0.2	0.5	0.99	1.32	0.60	0.70
	田園地区	<0.2	0.3	<0.2	0.4	1.32	0.84	0.51	0.51
仁賀保町	商・工業地区	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.10	0.79	0.55	0.78
	田園地区	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.89	0.48	0.65	0.52
バックグランド地域		<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.60	0.76	0.45	0.83

文　献

1) 秋田県生活環境部環境保全課：事業所におけるフロン，1,1,1-トリクロロエタン使用削減・全廃計画等アンケート調査集計結果　(1993).

2) 通商産業省大臣官房調査統計部編：主要塩素系溶剤統計　(1995).

3) 有機塩素化合物対策検討会（環境庁大気保全局）：有機塩素化合物による大気の汚染について　(1993).

4) 前田裕行・平野耕一郎・松田啓吾：拡散型長期曝露サンプラーを用いた横浜市内における大気中のフロン及び有機塩素系物質濃度（Ⅲ），横浜市環境科学研究所報，19，115-121(1995).