

2 空气中塩素化ベンゼン類の分析方法

Measurement Method for Chlorobenzenes in Air

鈴木 茂 Shigeru SUZUKI
永野 敏 Satoshi NAGANO
佐藤 静雄 Shizuo SATOH

1. 緒 言

塩素化ベンゼン類は農薬、防虫剤、溶剤および各種製品の間体などとして広く利用されている物質であるが、その濃度レベル、有害性についてはあまり明らかでない。

大気中の塩素化ベンゼン類の分析方法は、Langhorstら¹⁾がXAD-2樹脂で捕集し光イオン化検出器を用いて測定する方法を、Insalacoら²⁾がPorapak[®]NとTENAX[®]GCの組合せカートリッジカラムに捕集しGC/MS分析する方法をそれぞれ報告している。

環境大気中の塩素化ベンゼン類の調査報告は、Pellizzari⁴⁾⁵⁾やSingh^{6~8)}が米国内の広域調査について、Kebbekus^{9~11)}がニュージャージー州における調査について、いずれも揮発性有機化合物スクリーニングの一環として定性又は定量結果を報告している。また、Reznicek¹²⁾は、大気中のオルトジクロロベンゼンの調査結果を、森田ら¹³⁾¹⁴⁾はパラジクロロベンゼンについてのヒト及びドバトの脂質中濃度と環境大気中濃度との関連についてそれぞれ報告している。

著者等は、パラジクロロベンゼンなど空気中の一及び二塩素化ベンゼン類をポーラスポリマービーズを用いた気固吸着法によって捕集しGC/MS-SIMにより測定する方法¹⁵⁾を開発したので、ここに報告する。また、この方法を用いて実施した屋内外の塩素化ベンゼン類の調査結果から、(1)パラジクロロベンゼンによる環境汚染が顕著であり、汚染が少ないと考えられる地域(西丹沢)においても防虫防臭剤に起因すると思われる汚染が認められたこと、(2)屋内濃度は健康影響が懸念されるレベルにあることが明らかになった¹⁶⁾。

これらの調査結果についてもその一部をここに報告する。

2. 実 験

Fig. 1に示すようなTENAX[®]GCを充填したステンレス鋼製捕集管(以下「テナックス管」と称す)に試料空気を一定量吸引し、試料中の被測定成分を常温で吸着捕集した。なおこのテナックス管は、内面を鏡面磨きしたステンレス鋼管を洗剤、純水、アセトンで順次洗浄し、TENAX[®]GCを0.2g充填後窒素ガスを流しながら250℃で一昼夜空焼きして調製した。

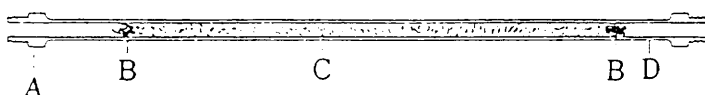


Fig.1. Cross-section of TENAX-TUBE.

A ; Shimadzu's G type joint, B ; quartz wool, C ; TENAX[®]GC 60/80
D ; stainless steel tube (O. D. × I. D. × L ; 6mm × 4 mm × 180mm)

2.1 破過容量の推定

被測定成分を常温で吸着捕集する場合、目的とする成分の破過（break-through）容量をあらかじめ推定し、それより少ない通気量で捕集条件を検討するのが実用的である。

破過容量の推定には、(1) 一定濃度の成分を含むガスを連続的に捕集管に吸引し、その出口における目的成分の濃度と吸引ガス量との関係を記録して行う方法と、(2) 捕集管にキャリアーガスを流して、そこに一定濃度の目的成分をスポット注入し、そのクロマトグラムから求める方法がある¹⁷⁾¹⁸⁾。前者と後者は厳密な意味では等価でないが、吸引による捕集管内の圧力降下が数十mmHg程度の場合、後者のクロマトグラムが前者の微分型となることを除けば、実用上等価とみなしてよいことは既に証明した¹⁸⁾。破過容量の推定では、蒸気圧が高く、かつ、透過、拡散、吸着、反応など物理、化学的变化を生じない物質を除けば、前者の方法は実用性に乏しい。常温付近で破過実験を行うには一及び二塩素化ベンゼン類は揮発性が低いことも考慮して、ここでは後者の方法を用いた。

常温付近で破過実験を行うには一及び二塩素化ベンゼン類は揮発性が低いいため、80℃以上の数点の温度で破過容量を測定し、その対数が温度の逆数に比例することから、室温付近における破過容量を外挿して推定した。

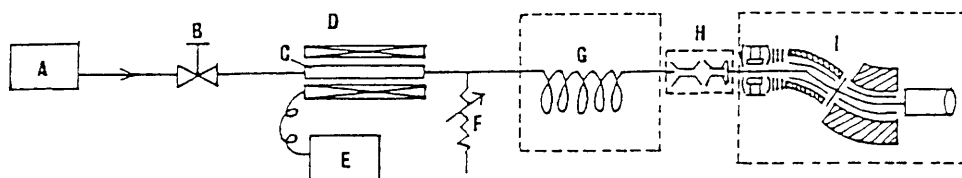


Fig. 2. Apparatus for measurement of break-through volume

A : helium gas bomb, B : mass flow controller, C : TENAX-TUBE,
D : heater, E : temperature controller, F : valuable restrictor,
G : GC column, H : separator, I : mass spectrometer

Fig. 2 に破過容量の測定装置の概要を示す。捕集管に導入された試料は 100ml/min の流量のヘリウムで展開され、大部分は捕集管の出口で系外へ排出され、残りが 20ml/min の流量で GC/MS に導入される。この場合、破過容量はピーク出現までの時間から GC カラム中における試料の保持時間を差し引いたのち、展開に使用したヘリウムの流量を乗じて求められる。

2.2 添加回収率の測定

分析装置の概要を Fig. 3 に示す。Fig. 3 の(D)のテナックス管への標準の添加をガス状で行うため、添加回収実験では別の GC カラムに標準溶液（ヘキサン溶媒）を注入し、そのカラム中で溶媒と分離された目的成分をテナックス管の注入口から添加し、キャリアーガスで展開した。

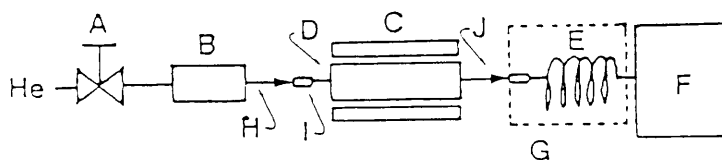


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus.

A ; mass flow controller, B ; activated carbon, C ; pipe heater,
 D ; TENAX-TUBE, E ; GC column, F ; mass spectrometer,
 G ; gas chromatograph, H ; stainless steel tube with needle,
 I ; G type nipple with injection port, J ; G type nipple with needle

試料の分析には、テナックス管を室温から220℃まで約90秒で昇温して溶出する成分を室温に保ったGCカラムに初期凍結（initial freezing）させ、次いでGCを昇温して目的成分をSIM法により測定する方法を用いた。

試料の測定条件をTable 1に示す。一及び二塩素化ベンゼン類のマスペクトルは、強い分子イオンピークを与え、SIMのモニターイオンとしては分子イオンの m/z 112と146が考えられたが、クロロベンゼンの場合モニターイオン m/z 112に妨害があるため、 ^{37}Cl 1個を含む m/z 114を用いた。

Table 1. Analytical conditions for measuring chlorobenzenes.

GC Column	2m×4mm, (6+4)% Shinchrom F-51+Bentone 34 on Chromosorb W AW/DMCS 80/100
Column Oven Temp.	Room Temp. (5min) → 100℃ (8℃/min)
Injection Temp.	220℃
Carrier Flow Rate	25ml/min
Enricher Temp.	300℃
Ion Source Temp.	160℃
Ionizing Voltage	25eV
Trap Current	300 μ A
Monitoring Ion	m/z ; 114, 146
TENAX-TUBE Temp.	Room Temp. → 220℃ (Approx. 90sec)
Instrument	JEOL JMS D-100

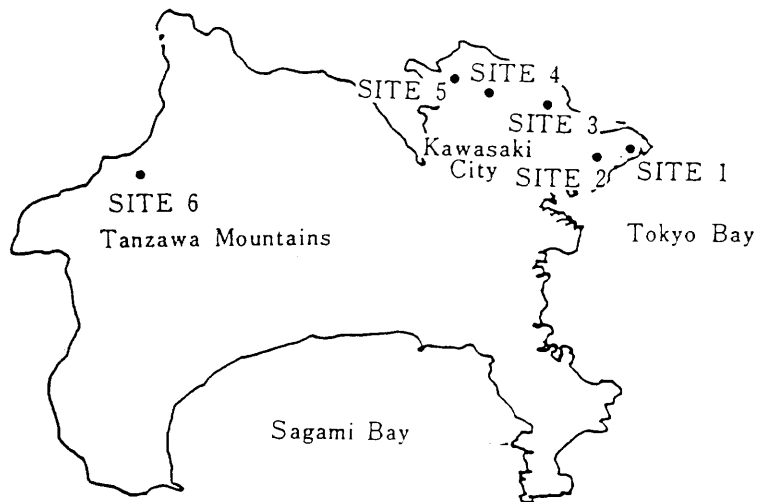
2.3 捕集管での試料の保存

テナックス管に塩素化ベンゼン類各1ngを添加し、モレキュラシーブ5Aを通した清浄な空気で展開したのち、テナックス管の両端をステンレス鋼製盲ニップルにアルミガasketを付けて密栓し室温で保存した。保存期間は、それぞれ1, 4, 12, 26, 41, 62日であった。

2.4 環境調査

川崎市内の5地点と西丹沢の計6地点で、1983年7月から11月にかけて、環境大気中の塩素化ベンゼン類の調査を行った。調査地点をFig. 4に示す。試料採取量および採取時間はそれぞれ、20~50l, 1.5~2時間であった。また、1983年11月から1984年6月にかけて、屋内および洋服ダ

ンス内空気中の塩素化ベンゼン類の調査を行った。試料採取量および採取時間は、屋内空気の場合が 0.5 ~ 1 l を 3 ~ 5 分、洋服ダンス内空気の場合が 1m l をほぼ瞬時であった。なお、洋服ダンスからの試料採取にはガスタイト



シリンジを用い、採取後ただちに濃度の低い屋外に出てテナックス管に試料を移し替え、両端をステンレス鋼製ギニップルにアルミガasketを付けて密栓した。屋内空気は直接テナックス管に捕集したが、密栓は屋外でおこなった。

Fig. 4. Map of KANAGAWA-prefecture depicting sampling sites.

- SITE 1: Chidori-cho (industrial area)
- SITE 2: Tajima-cho (residential area near by industrial area)
- SITE 3: Shibokuchi (residential area greatly affected by automobile exhaust) urban
- SITE 4: Miyamae (residential area)
- SITE 5: Yurigaoka (residential area)
- SITE 6: Inukoeji (mountainous area) rural

3. 結果および考察

3.1 破過容量の推定

破過実験から得られた塩素化ベンゼン類の破過容量の対数と温度の逆数との関係をそれぞれ Fig. 5 ~ Fig. 8 に示す。これらの図で、 V_G は GC における保持容量、 V_I は V_G から半値幅を差し引いた値で、それぞれ 50% 破過点、破過開始点に相当する。

Fig. 5 ~ Fig. 8 から外挿法により求めた 20℃ および 25℃ における塩素化ベンゼン類の破過容量を Table 2 に示す。破過容量の最も小さいクロロベンゼンの 25℃ における 1% 破過値は 91 l となったが、実際の調査では炭化水素等の共存物質や、捕集管温度の変動等による破過容量の減少を考慮して、試料採取量は 50 l 程度以下とするのが適当と思われる。

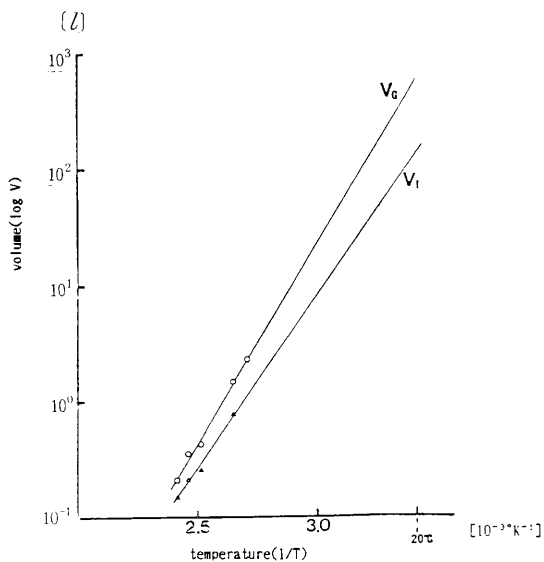


Fig. 5. Relationship between temperature and break-through volume of chlorobenzene.

○ : Retention volume (V_0) , ▲ : Break-through volume (V_1)

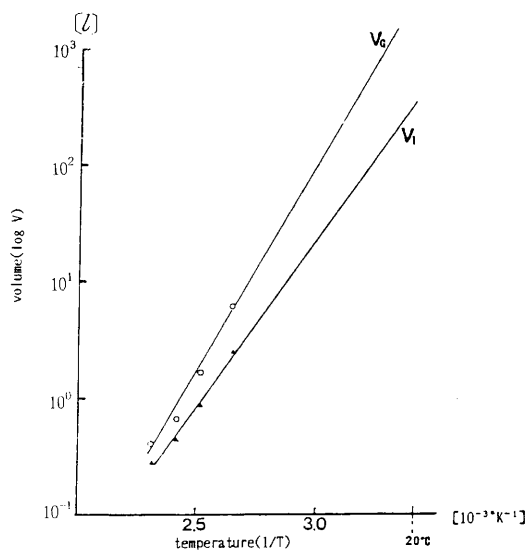


Fig. 6. Relationship between temperature and break-through volume of *o*-dichlorobenzene.

○ : Retention volume (V_0) , ▲ : Break-through volume (V_1)

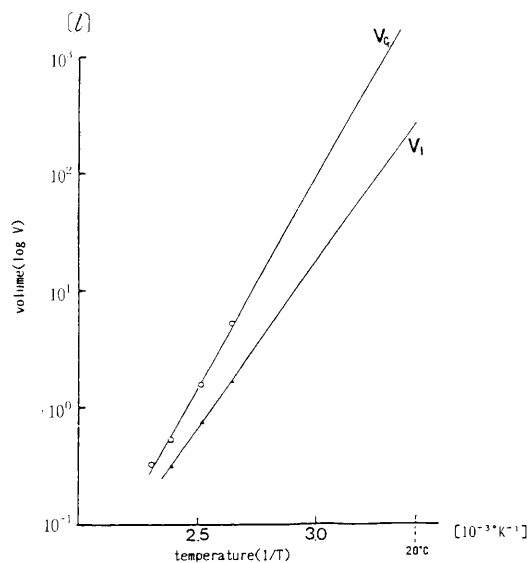


Fig. 7. Relationship between temperature and break-through volume of *m*-dichlorobenzene.

○ : Retention volume (V_0) , ▲ : Break-through volume (V_1)

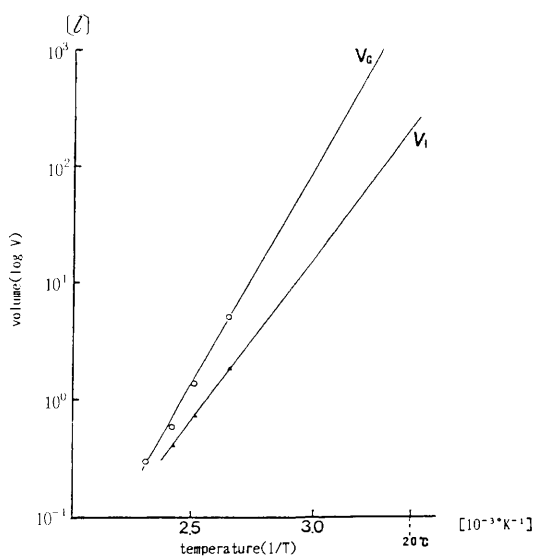


Fig. 8. Relationship between temperature and break-through volume of *p*-dichlorobenzene.

○ : Retention volume (V_0) , ▲ : Break-through volume (V_1)

Table 2. Break-through and retention volumes of chlorobenzenes on TENAX-TUBE. (TENAX[®]GC; 0.2 g).

	Temp. (°C)	V _G ^{*1)} (l)	V _I ^{*2)} (l)
Chlorobenzene	20	570	140
	25	360	91
<i>o</i> -Dichlorobenzene	20	2700	340
	25	1700	230
<i>m</i> -Dichlorobenzene	20	2800	260
	25	1700	180
<i>p</i> -Dichlorobenzene	20	2600	250
	25	1600	170

*1) retention volume (50% break-through)

*2) break-through volume

3.2 添加回収率

塩素化ベンゼン類のテナックス管における添加回収率を、Table 3 に示す。1 ng 付近の添加回収実験で、回収率の最も低いメタジクロロベンゼンで回収率 91%、変動係数の最も大きいオルトジクロロベンゼンで変動係数 0.08 であった。

Table 3. Recovery studies of chlorobenzenes on TENAX-TUBE (TENAX[®]GC; 0.2 g).

	Weight (ng) *	Recovery (%)	C. V.	n
Chlorobenzene	1.0	97.3	0.04	7
<i>o</i> -Dichlorobenzene	1.2	93.8	0.08	5
<i>m</i> -Dichlorobenzene	1.2	91.4	0.04	5
<i>p</i> -Dichlorobenzene	1.2	98.6	0.04	5

*) directly added into TENAX-TUBE

また Fig. 9 ~ Fig. 12 に、0.3 ~ 1.4 ng の塩素化ベンゼン類についてテナックス管に添加後回収した場合 (図中○印) と、直接 GC に導入した場合 (図中▲印) の検量線を示す。何れの図においても、添加後回収した場合と直接 GC に導入した場合の検量線はよく一致している。

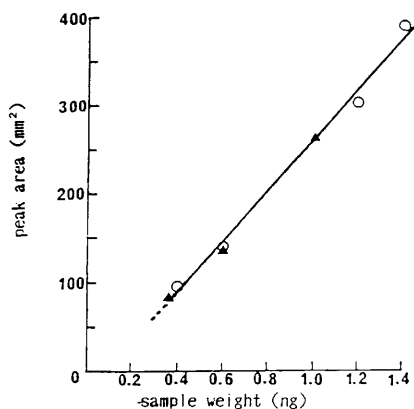


Fig. 9. Calibration curve of chlorobenzene

○ : recovery added into TENAX-TUBE

▲ : directly injected into GC column

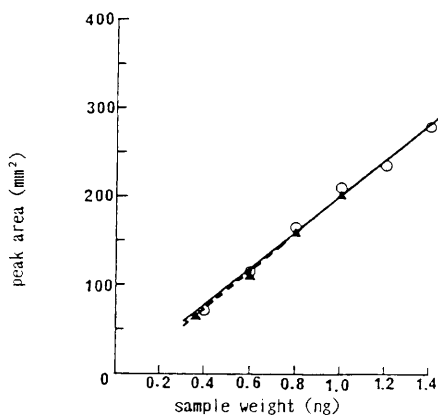


Fig. 10. Calibration curve of *o*-dichlorobenzene

○ : recovery added into TENAX-TUBE

▲ : directly injected into GC column

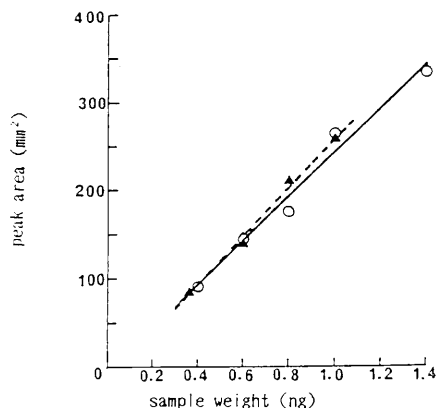


Fig.11. Calibration curve of *m*-dichlorobenzene

○ : recovery added into TENAX-TUBE

▲ : directly injected into GC column

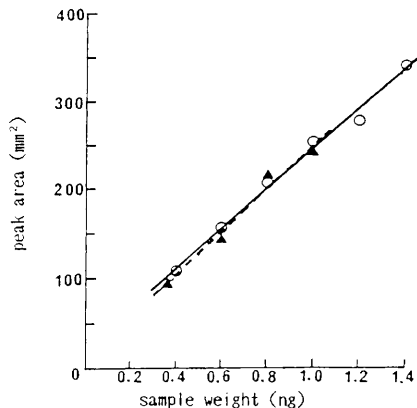


Fig.12. Calibration curve of *p*-dichlorobenzene

○ : recovery added into TENAX-TUBE

▲ : directly injected into GC column

3.3 捕集管での試料の保存

テナックス管に塩素化ベンゼン類 1ng を添加したときの、試料保存試験結果を Table 4 に示す。最大62日間の保存で、塩素化ベンゼン類の回収率はすべて 100 ± 9% の範囲であった。

Table 4. Preservation stability of chlorobenzenes added into TENAX-TUBE.
(Tenax®GC: 0.2g, sample weight: 1ng) [%]

	1 day	4 days	12 days	26 days	41 days	62 days
Chlorobenzene	102	105	107	94	102	104
<i>o</i> -Dichlorobenzene	103	93	101	91	106	99
<i>m</i> -Dichlorobenzene	98	96	91	94	95	100
<i>p</i> -Dichlorobenzene	101	93	99	105	101	96

なお、標準物質の保存試験と並行して実施した空試料の保存結果は、すべて検出限界値以下であった。

以上の結果から、テナックス管を用いた一及び二塩素化ベンゼン類の測定方法は、採取空気量 50 l 以下で定量下限が数 ng/m³ (ppt レベル)、試料の保存期間が60日程度あり、再現性もよく、環境中の ppt レベルの調査に十分耐えうると考えられる。

3.4 環境調査

本法により測定した環境大気中の塩素化ベンゼン類の濃度と、屋内および洋服ダンス内のパラジクロロベンゼン濃度の調査結果を Table 5, Table 6 に示す。また、環境大気および洋服ダンス内空気

のSIMクロマトグラムの一例をFig. 13およびFig. 14に示す。

Table 5. Atmospheric concentrations of chlorobenzenes. (ppb)

		SITE 1	SITE 2	SITE 3	SITE 4	SITE 5	SITE 6
Chlorobenzene	Av.	0.034	0.013	0.022	0.020	0.009	0.004
	Max.	0.036	0.023	0.026	—	0.011	0.004
	Min.	0.032	0.007	0.017	—	0.006	0.003
<i>o</i> -Dichlorobenzene	Av.	0.038	0.016	0.031	0.012	0.022	0.003
	Max.	0.040	0.044	0.037	—	0.052	0.004
	Min.	0.035	0.002	0.026	—	0.005	0.002
<i>m</i> -Dichlorobenzene	Av.	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*
	Max.	—	—	—	—	—	—
	Min.	—	—	—	—	—	—
<i>p</i> -Dichlorobenzene	Av.	0.72	0.63	0.32	0.24	0.35	0.017
	Max.	0.82	0.95	0.49	—	0.47	0.025
	Min.	0.62	0.16	0.17	—	0.21	0.013

*) less than 0.001ppb

Table 6. *p*-Dichlorobenzene concentrations indoors and in a wardrobe. (ppm)

Room condition	a*1)	b*2)	c*3)	d*4)	e*5)	f*6)
Av.	0.66	0.062	0.053	0.016	0.0004	19
Max.	2.0	0.21	0.34	0.029	0.0006	88
Min.	0.044	0.014	0.002	0.001	0.0002	0.22
S. D.	0.58	0.038	0.074	0.026	—	22
n	13	9	20	12	3	23

- *1) moth repellent was kept and window was closed
- *2) moth repellent was not kept and window was closed
- *3) moth repellent was kept and window was opened
- *4) moth repellent was not kept and window was opened
- *5) office room
- *6) in a wardrobe

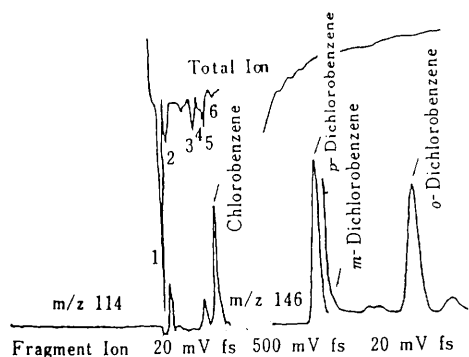


Fig. 13. Mass fragmentogram and total ion chromatogram showing ambient analysis of chlorobenzenes.

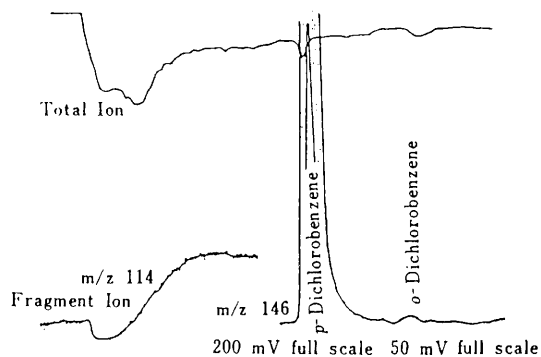


Fig. 14. Mass fragmentogram and total ion chromatogram showing wardrobe air analysis of chlorobenzenes.

環境大気調査では、各々の調査地点でクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼンの濃度はほぼ同程度であり、川崎市内の調査地点（Site 1～5）では、クロロベンゼンが6～36ppt，オルトジクロロベンゼンが2～52pptであり、西丹沢（Site 6）ではそれぞれ3～4ppt，2～4pptであった。また、パラジクロロベンゼンの濃度は川崎市内で160～950ppt，西丹沢で13～25pptであった。

屋内空気のパラジクロロベンゼン濃度調査では、防虫防臭剤が有り窓の閉じている部屋の濃度が最も高く、平均0.66ppmと川崎市内の環境大気中の濃度の約千倍あり、その最高値は2.0ppmであったが、防虫防臭剤の置かれていない建物の事務室内空気中の濃度は、川崎市内の環境大気と同じsub ppbのレベルであった。これらの結果から、パラジクロロベンゼンの主な汚染源は一般家庭で使用されている防虫防臭剤であることが示唆される。我が国のパラジクロロベンゼンの労働環境基準勧告値50 ppmをもとにこの調査結果をみると、防虫防臭剤の置かれた換気のない室内は、最高で勧告値の1/25，平均で勧告値の1/76に相当し、別途実施したアンケート調査から判断すると、この環境下で大半の人が7時間以上生活していると考えられ健康影響が懸念される¹⁶⁾。

4. 結 言

空気中の一及び二塩素化ベンゼン類の測定方法を開発し、川崎市内及び田園地域の西丹沢における環境大気中の濃度レベル、屋内及び洋服ダンス内空気中の濃度レベルを調査した。

ここに示した測定方法によれば、試料空気を50 l程度捕集した場合pptレベルの一及び二塩素化ベンゼン類の定量が可能であり、捕集後60日程度の試料の保存が可能である。

環境大気中のパラジクロロベンゼン濃度は調査した塩素化ベンゼン類の中で最も高く、川崎市内でsub ppbレベル、西丹沢ではその数十分の一であった。屋内空気中のパラジクロロベンゼン濃度は、防虫防臭剤の置かれている部屋で窓を閉じた場合が最も高く、ppm～sub ppmのレベルにあり、洋服ダンス内は平均19 ppm，最高88 ppmと他に比して非常に高濃度であった。調査全体を通じて、パラジクロロベンゼンによる環境汚染が顕著であり、屋内濃度は健康影響が懸念されるレベルにあるほか、低汚染地域と考えられる西丹沢でも、防虫防臭剤に起因すると思われる汚染が認められた。

謝 辞

本研究の実施にあたり格別の協力をいただいた、川崎市の前公害局長佐藤裕司氏と本稿の作成について助言を頂いた横浜国立大学の堀雅宏氏、川崎市公害研究所長市橋正之氏に深く感謝します。

文 献

- 1) Langhorst, M. L.; Nestruck, T. J.: Determination of chlorobenzenes in air and biological samples by gas chromatography with photoionization detection, *Anal. Chem.*, **51**, 2018～2015 (1979).
- 2) Oehme, M.; Stray, H.: Quantitative determination of ultra-trace of chlorinated compounds in high-volume air samples from the arctic using polyurethane foam as collection medium, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **311**, 665～673 (1982).

- 3) Insalaco, S. E.; Dymerski, P. P.: Semia-automatic analysis of volatile organics in air to 1ppb, *Annu. Conf. Mass Spectrom. Allied Top.*, **28**, 170 ~ 171 (1980).
- 4) Pellizzari, E. D.: Quantification of chlorinated hydrocarbons in previously collected air samples, EPA/450/3-78/112 (1978).
- 5) Pellizzari, E. D.: Development of analytical techniques for measuring atmospheric carcinogenic vapors, EPA/600/2-75/076 (1975).
- 6) Singh, H. B.; Salas, L. J.; Stiles, R.; Shigeishi, H.: Measurements of hazardous organic chemicals in the ambient atmosphere, EPA/600/3-83/002 (1983).
- 7) Singh, H. B.; Salas, L. J.; Smith, A.; Stiles, R.; Shigeishi, H.: Atmospheric measurements of selected hazardous organic chemicals: Interim Report-1980, EPA/600/3-81/032 (1981).
- 8) Singh, H. B.; Salas, L. J.; Smith, A.; Shigeishi, H.: Atmospheric measurements of selected toxic organic chemicals: Interim Report-1979, EPA/600/3-80/072 (1980).
- 9) Harkov, R.; Kebbekus, B. B.; Bozzelli, J. W.; Lioy, P. J.: Measurement of selected volatile organic compounds at three locations in New Jersey during the summer season, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **33**, 1177 ~ 1183 (1983).
- 10) Kebbekus, B. B.; Bozzelli, J. W.: Collection and analysis of selected volatile organic compounds in ambient air, *Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc.*, **75**, 15 (1982).
- 11) Bozzelli, J. W.; Kemp, J.; Horgan, L.; Kebbekus, B. B.: Analysis of ambient air at New Jersey locations for selected volatile organic compounds, *Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc.*, **74**, 81 (1981).
- 12) Reznicek, J.: Gas chromatographic determination of 1, 2-dichlorobenzene in the air, *Prac. Lek.*, **35**, 112 ~ 115 (1983).
- 13) Morita, M.; Ohi, G.: Paradichlorobenzene in pigeon and human adipose tissue, *Chemosphere*, **7**, 839 ~ 842 (1978).
- 14) Morita, M.; Ohi, G.: Para-dichlorobenzene in human tissue and atmosphere in Tokyo metropolitan area, *Environ. Pollut.*, **8**, 269 ~ 274 (1975).
- 15) 川崎市：大気中化学物質に関する分析法の検討（クロロベンゼン，ジクロロベンゼン）；昭和57年度環境庁委託業務結果報告書（1983）。
- 16) 鈴木茂，永野敏，佐藤静雄：神奈川県下における屋外および屋内空気中の塩素化ベンゼン類の測定，大気汚染学会誌，**21**，419 ~ 427（1986）。
- 17) Gallant, R. F.: Characterization of sorbent resins for use in environmental sampling, EPA-600/7-78/054 (1978).
- 18) 川崎市：大気中化学物質分析法の検討；昭和56年度環境庁委託業務報告書。