

研究活動

1

ECD-GC法による環境水中の有機ハロゲン化合物の定量

廃液処理施設 山田 悦

1. はじめに

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン等の有機塩素系溶剤は洗浄力が強く、半導体の洗浄やドライクリーニング等に広く利用されているが、いずれも体内に蓄積すれば肝臓、腎臓さらに中枢神経に傷害を起し、発ガン性も疑われている物質である。1981年に米国サンフランシスコ南東のシリコンバレーにおいてトリクロロエタンによる地下水の汚染が大きな問題となったが、わが国でも近年有機塩素溶剤による地下水汚染が社会的な問題となっている。これらのことから、1989年、人の健康に害を及ぼす恐れのあるトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンが水質汚濁防止法の有害物質に指定されて排水基準が設定され、1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素も管理目標値を定め、暫定指導が行われている。また、水道水を塩素消毒する際に生じるトリハロメタン (THM; 図1) も、発ガン性等の強い毒性があるほか難分解性であり、食物連鎖の過程で濃縮されるため重大な問題となっている。

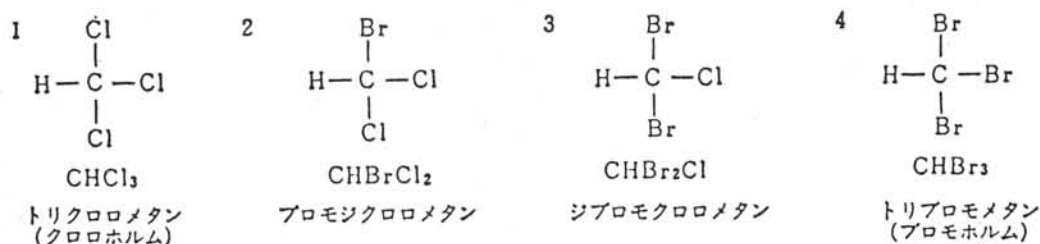


図1 トリハロメタン類

本研究では、1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素あるいはトリクロロエチレンとブロモジクロロメタンの2成分が重なるため2本のパックドカラムを使用しなければこれまで分析できなかった有機ハロゲン化合物を、5%フェニルを含む微極性のHR-52というカラムを用い、試料をペンタンに抽出することによりECD-GC法で8種の有機ハロゲン化合物(クロロホルム、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、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、テトラクロロエチレン、ブromoホルム)を同時定量する方法を開発した。さらにこの方法を用いて琵琶湖・淀川水系の河川水並び

に京都、大阪等近畿4府県の水道及び地下水中の有機ハロゲン化合物の分析を行い、環境中での有機ハロゲン化合物の動態を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試薬と装置

有機ハロゲン化合物の標準液は和光純薬製水質試験用試薬の有機ハロゲン化合物標準液B（溶媒抽出・ガスクロ法）及び四塩化炭素標準液をペンタンで希釈して混合標準液を調製して用いた。抽出用のペンタンは、和光純薬製あるいは東京化成工業製の特級試薬を、使用時に毎回測定を行って汚染の有無を確認した後、用いた。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

ガスクロマトグラフ装置には島津製GC-14A型を、データ解析には島津製クロマトパックC-R4Aを用いた。検出器としてはエレクトロンキャプチャー検出器（ECD；島津製，ECD-9型）を用いた。キャピラリーカラムには、信和化工ULBON HR-52（内径0.53mm，長さ30m）を用いた。

2.2 定量操作

試料は、200mlのメジュームびんに泡立えないように静かに採取し、リン酸（1+10）を加えてpH2以下にし、残留塩素が存在する場合は、亜硫酸ナトリウム液をやや過剰に添加して還元した後、満水にして密栓をする。試料は冷暗所に保管し、できるだけ速やかに分析を行った。

採取した試料40mlを100mlの分液ロートにとる。ペンタン10mlを加え10～20秒間激しく振り混ぜ静置した後、ペンタン層を分取する。ガスクロマトグラフ装置に、分取した試料を2 μ l注入し、各々の有機ハロゲン化合物の保持時間に相当する位置のピークについてピーク面積を測定し、検量線から試料中の濃度を算出した。GCの分離条件は、カラム温度50 $^{\circ}$ C，注入温度と検出器温度は共に200 $^{\circ}$ Cとし、キャリアーガスにはヘリウム（0.3kg/cm²）を、メイクアップガスは窒素を流量40ml/minで用いた。

3. 結果及び考察

3.1 抽出溶媒及びキャピラリーGCによる分離条件の検討

有機ハロゲン化合物の抽出溶媒としては普通ヘキサンが用いられているが、図2（B）に示すようにHR-52カラムでは、クロロホルムの保持時間と重なるところに大きな正のピークが出るため、用いることができなかった。そこで他の溶媒について検討したところ、ペンタンが目的成分の保持時間に相当するところにほとんどピークがなく、良い溶媒となることがわかった（図2（A））。ペンタンを抽出溶媒としたときの試料水中の有機ハロゲン化合物の回収率を求めると、プロモジクロロメタンの回収率が約90%とやや低かったが、

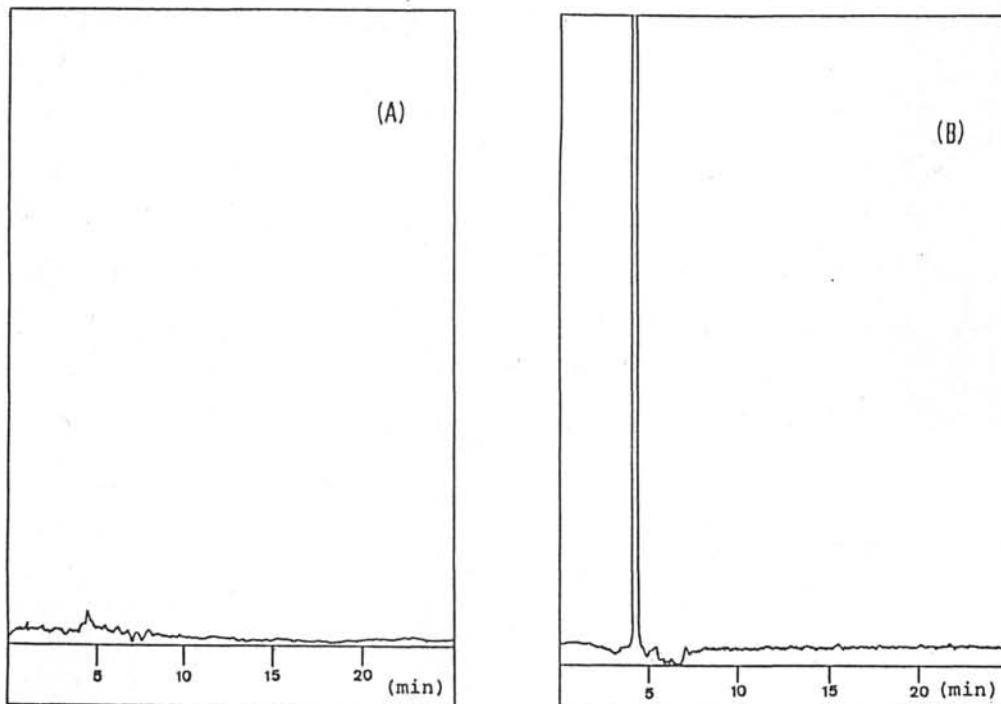


図2 抽出溶媒のガスクロマトグラム
(A) ペンタン, (B) ヘキサン

その他の有機ハロゲン化合物は1回抽出で定量的にペンタンに抽出された。従ってここではペンタンを抽出溶媒として用いた。

キャピラリーカラムとしては、5%フェニルを含む微極性のHR-52の内、分離を考えて最初内径0.32mm、長さ30mのものを検討したが、試料許容量が小さいため試料注入法にはスプリット法を用いなければならず再現性が非常に悪く、定量には適さないことがわかった。そこで wide bore (広径) のカラム、HR-52 (内径0.53mm、長さ30m) を用いたところ再現性も良く、検量線も良い直線性を得たため、ここでは wide bore のカラムを用いることとした。

次に各種有機ハロゲン化合物の分離に及ぼすカラム温度の影響を調べた。カラム温度を高くすると測定時間は短くなり、カラム温度80℃では8種の有機ハロゲン化合物の測定時間は13分であったが、トリクロロエチレンとブロモジクロロメタンの分離が悪かった。カラム温度50℃では、トリクロロエチレンとブロモジクロロメタンもほぼ完全に分離しブロモホルムまでの測定時間も約30分となるためカラム温度は50℃とした。測定時間の短縮化のため昇温測定についても検討したが、ECD検出器の場合、温度上昇に従ってベースラインが大きく変動するため昇温測定はできない。

以上の検討結果より、キャピラリーカラムとして微極性カラムであるHR-52 (内径0.53mm、長さ30m) を用い、カラム温度50℃として得られた有機ハロゲン化合物8成

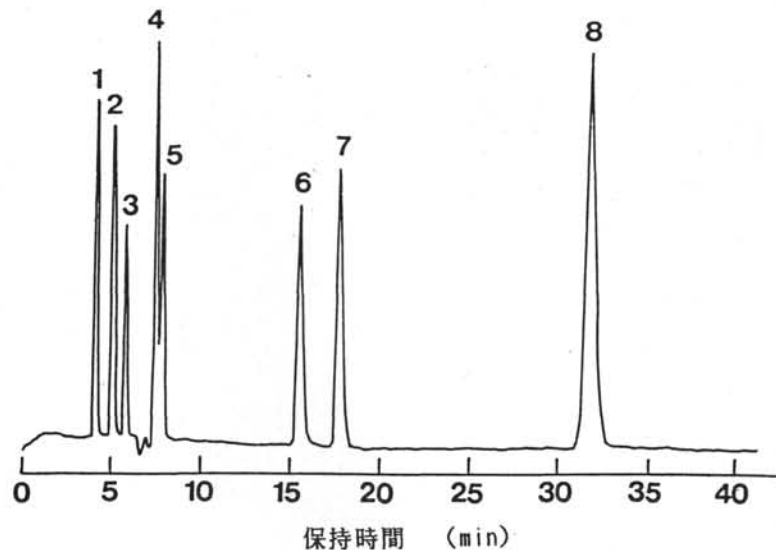


図3 有機ハロゲン化合物の混合標準液のガスクロマトグラム
 1; クロロホルム(20ppb) 2; 1,1,1-トリクロロエタン(8ppb) 3; 四塩化炭素(10ppb)
 4; トリクロロエチレン(30ppb) 5; ブロモシクロメタン(5ppb) 6; シクロヘキサクロロメタン(8ppb)
 7; テトラクロロエチレン(8ppb) 8; ブロモホルム(40ppb)

分のガスクロマトグラムを図3に示す。検量線はすべての有機ハロゲン化合物で直線を示し、定量下限は0.1 ppbであった。

3.2 環境試料水への適用

本法を環境試料水中の有機ハロゲン化合物の分析に適用した。

琵琶湖・淀川水系河川水としては、桂川、宇治川、木津川とこれら3河川が合流する淀川で1990年11月から1991年12月の間に計6回採水を行い、河川表層水中の有機ハロゲン化合物の分析を本法で行った。採水地点は各河川4～5ヶ所の計19ヶ所で、表1に1991年1月と7月の各河川毎の平均値を示す。四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン及びトリクロロエチレンは痕跡程度であるが、クロロホルムとトリクロロエチレンは特定の地域ではなく、採水を行ったほとんどの地点で検出され、汚染が均一に進んでいることが明かとなった。

さらに、本法を京都、大阪など近畿4府県の水道水のトリハロメタン (THM) など有機ハロゲン化合物の定量に適用した。採水は1990年9月～10月に行った。分析結果の一部を表2に示す。滋賀県では、甲賀町など琵琶湖に流入する河川の上流を水源とするところでは、THM濃度は低い値であった。しかしながら、草津市及び大津市等琵琶湖を水源とする水道水のTHM濃度は京都市と同程度であった。琵琶湖疎水を水源とする京都市やその近郊の水道水のTHM濃度はどの地域でも、ほぼ同じ様な値を示した。クロロホル

表1 淀川水系河川水中の有機ハロゲン化合物濃度

河川	有機ハロゲン化合物濃度(μg/l)				
	クロロホルム	四塩化炭素	1,1,1-トリクロロエタン	トリクロロエレン	テトラクロロエレン
1991年1月					
桂川	0.7	0.2	0.1	1.7	0.7
宇治川	0.1	-	0.1	2.2	-
木津川	0.4	-	0.1	0.8	-
淀川	0.3	-	-	1.1	0.2

1991年7月					
桂川	0.5	-	-	7.4	0.3
宇治川	2.1	-	0.2	1.7	-
木津川	0.2	-	-	5.4	-
淀川	2.5	0.8	0.3	0.2	-

表2 近畿の水道水中のトリハロメタン濃度(1990年9月~10月)

Sample No.	トリハロメタン濃度(ppb)					
	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	Br-THM	TTHM
1-甲賀	-	0.8	1.1	0.5	2.4	2.4
1-草津	5.8	4.6	1.5	-	6.1	11.9
1-大津	9.1	5.7	1.7	-	7.4	16.5
2-山科区	4.7	4.0	1.1	-	5.1	9.8
2-左京区	5.6	4.7	1.9	-	6.6	12.2
2-右京区	5.4	4.7	1.1	-	5.8	11.2
2-中京区	9.4	5.7	1.0	-	6.7	16.1
2-田辺	1.8	5.4	10.0	6.0	21.4	23.2
2-八幡市	1.7	5.1	2.8	0.3	8.2	9.9
2-長岡京	6.0	2.3	2.7	-	5.0	11.0
2-大山崎	10.9	2.8	0.8	-	3.6	14.5
3-枚方	38.5	13.0	0.8	0.2	14.0	52.5
3-寝屋川	15.8	8.8	1.7	-	10.5	26.3
3-高槻	3.2	4.4	8.6	7.6	20.6	23.8
3-吹田	21.3	11.5	2.1	-	13.6	34.9
3-豊中	20.4	10.4	1.9	-	12.3	32.7
3-堺	19.7	10.9	2.1	-	13.0	32.7
4-尼崎	16.8	12.9	2.8	-	15.7	32.5
4-西宮	20.1	14.0	3.5	-	17.5	37.6

* 1 ; 滋賀県, 2 ; 京都府, 3 ; 大阪府, 4 ; 兵庫県

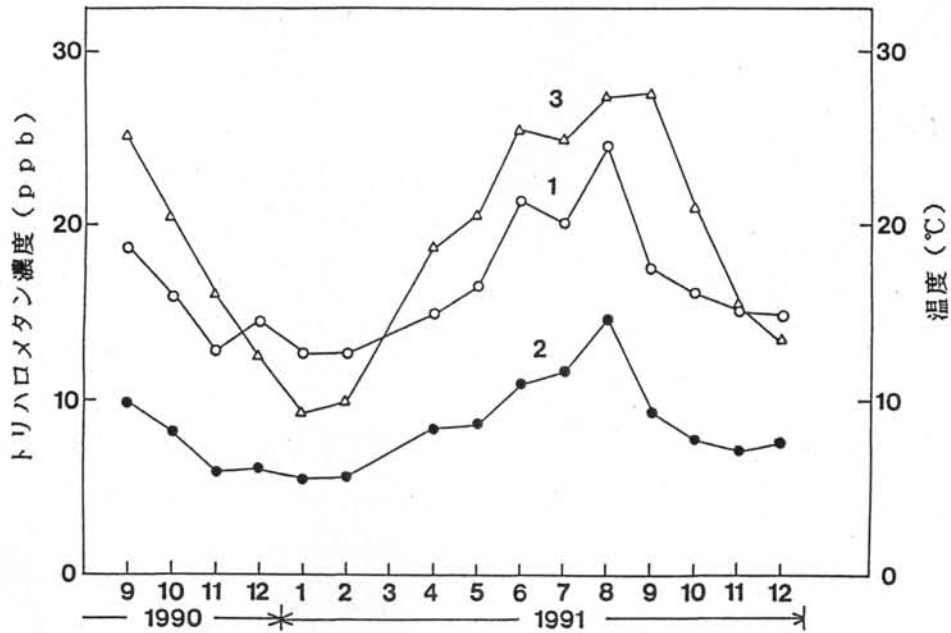


図4 京都市左京区の水道水のトリハロメタン濃度及び温度の月変化
1; 総トリハロメタン 2; クロロホルム 3; 温度

ムが5～12 ppb, 総トリハロメタン (TTHM) が10～20 ppbで, TTHMに占めるクロロホルムの割合は50～60%であった。京都府の下水処理場から排出された水を含む淀川を水源としている大阪府の水道水は, クロロホルムが10～40 ppb, TTHMが20～50 ppbと京都府の約2倍以上の高い値を示した。中でも枚方市の楠葉は, クロロホルム及びTTHMの濃度が最も高く, 特にクロロホルムの濃度は38.5 ppbとWHOの基準(30 ppb以下)を越えており, TTHMに占めるクロロホルムの割合が70%以上と高いという特徴があった。また大阪府の水道水には, トリハロメタン以外の有機ハロゲン化合物も多数検出された。兵庫県は, 尼崎市や西宮市など大阪府に近い5地点の水道水の分析を行い, 濃度, ピークの傾向とも大阪府とほぼ同じであった。これらのことよりこれらの市の水道水は, 淀川を水源としていることが確認された。

本学の上水は, 水道水(京都市左京区松ヶ崎浄水場)と井戸水(地下水)を単独あるいは混合して使用している。東部構内の上水は, 京都市左京区松ヶ崎浄水場から供給されている水道水である。1990年9月～1991年12月の間, この水道水中の有機ハロゲン化合物の月変化を調べ, 図4に示す。TTHM濃度, クロロホルム濃度は, 共に夏期の方が冬期よりも高く, 夏期は冬期の約2倍であった。有機物と塩素との反応によるトリハロメタン生成は, 水温が高いほどよく進むことがわかった。また本学の井戸水の分析も約半年に1回の割合で行っているが, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンをはじめ有機ハロゲン化合物は検出されず, 現在のところ汚染は全くないことが明らかとなっている。

さらに構内排水の定期分析として月2回、東西2ヶ所で採水して定量を行っている。まだ規制項目ではないが、クロロホルムが常に高い濃度で検出されており、要注意である。

4. 終わりに

キャピラリーカラムを用いる ECD-GC 法による有機ハロゲン化合物の同時定量法を開発し、環境水中での有機ハロゲン化合物の動態を明らかにした。さらに河川水に活性塩素を添加してトリハロメタンなど有機ハロゲン化合物の生成能を求め、淀川水系河川水の汚染の動態を解明すると共に、無機成分の定量を行っている。

また現在、水道水質の基準値の改訂が検討されており、規制される化学物質も大幅に増加する見込みである。水道水の水質基準を基に、環境基準及び排水基準が決定されると推測されるので、これら化学物質の迅速、簡便な同時定量法について検討を行う必要がある。