

河川及び井戸水等の低分子量塩素化炭化水素の分析

水質課 光武隆久・馬場千枝子・原口寅雄*

1 はじめに

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの有機塩素系化学物質による地下水の汚染が57年度に環境庁が行った全国的な調査で判明したが、これまで地表水に比べて地下水は一般にきれいと信じられていただけに、衝撃的な事実であった。

当センターでは、水道水や井戸水など直接飲用に供する水の検査は担当していない関係から、水道水で問題になっているトリハロメタン等の低分子量塩素化炭化水素の分析の経験はなかったが、環境庁の

調査をきっかけとしてトリクロロエチレン等の分析について若干の検討を行ったので報告する。

2 分析対象物質の性状等

今回分析の対象とした低分子量塩素化炭化水素（以下、LMCHと略記）の性状等を表1に示した。四種の物質はいずれも不燃性であり、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンは出荷量の約80%が金属洗浄用である。

表1

| 物質名 | 化学式 | 分子量 | 沸点(°C) | 比重 | 水への溶解度(g/100cc) | 出荷量(t/年) | 用途 |
|----------------|--------------------------------|--------|--------|--------|-----------------|--------------|---|
| クロロホルム | CHCl_3 | 119.39 | 61.2 | 1.484 | 1.0 (15°C) | - | フロン21, フロン22の原料, ゴム・鉱油等の抽出剤, 麻酔剤, 溶剤 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | CH_3CCl_3 | 133 | 74.0 | 1.3492 | 0.09 (20°C) | 82,000 (S57) | 金属・機械部品等の脱脂剤, 洗浄剤, ドライクリーニング用洗浄剤, 抽出溶剤, 接着用溶剤, 金属切削油添加剤 |
| 四塩化炭素 | CCl_4 | 153.84 | 76.74 | 1.63 | 0.08 (20°C) | 49,750 (S57) | フロンガスの原料, 溶剤 |
| トリクロロエチレン | $\text{CHCl}_2 = \text{CCl}_2$ | 132 | 88 | 1.4649 | 0.1 (20°C) | 56,800 (S57) | 金属・機械部品特の脱脂洗浄剤, 一般溶剤, 塗料のシンナー及びリムーバー, 油脂や染料等の抽出剤, フロンガスの製造原料, 熱媒体, 殺菌剤, 医薬品等の有機合成原料 |
| テトラクロロエチレン | $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ | 166 | 121.2 | 1.623 | 0.015 (20°C) | 53,290 (S57) | ドライクリーニング用洗浄剤, 金属の脱脂, 洗浄剤, 一般溶剤, セルロースエステル及びエーテルの混合物溶剤, フロンガス・フッ素樹脂の原料 |

* 佐賀県鹿島保健所

3 LMCHの分析

LMCHの分析は、試料水を有機溶媒で抽出し、ECD-GCないしはGC-MSで定量する方法、ヘッドスペース法²⁾などで行われている。有機溶媒抽出法は、GC分析上で妨害となるような物質の少ない清澄な地下水についてはほとんど問題ないと思われるが、汚濁した河川水等では何らかのクリンアップ操作が必要と考えられる。また、抽出に用いる溶媒には、微量であるがLMCHが含まれている関係上目的とするLMCHのブランクが高くなり、定量が難しい場合がでてくる。

一方、ヘッドスペース法は低沸点のガスのみをGCに注入すること。また有機溶媒を用いないためにブランクがほとんど無視できるなどの利点があり、水道水等のトリハロメタンの分析に採用されている。そこで今回の分析ではヘッドスペース法を用いた。

(1) 主な試薬 器具及び装置

① 試薬

n-ヘキサン：和光純薬工業製，残留農薬試験用150
クロロホルム：片山化学工業製，特級
1,1,1-トリクロロエタン：東京化成工業製
四塩化炭素：片山化学工業製，赤外分析用

トリクロロエチレン：和光純薬工業製，特級

テトラクロロエチレン：東京化成工業製

LMCH標準原液：上記5種のLMCH0.25~1 mlを各々50mlのメスフラスコに採取し，n-ヘキサンを加えて定容する。

添加（定量）用標準液：LMCH標準原液をGC上で適当な，ピーク高さとなるような割合に混合し，n-ヘキサンで希釈する。

水：蒸留水を約20分間煮沸して冷却する。

リン酸（1+10）：リン酸（片山化学工業製，特級）を水100 mlに加える。

② 器具及び装置

比色管：100 ml容

シリコンゴム栓：9号

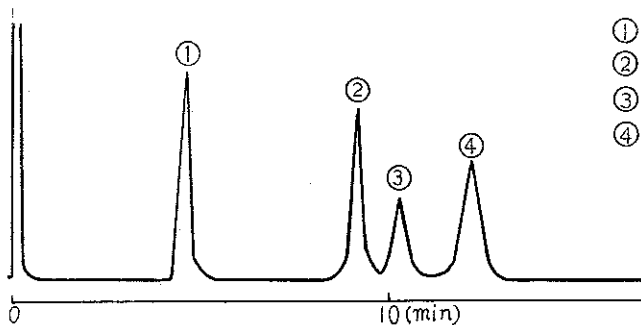
テフロンシート：厚さ0.05mm

恒温水槽：東洋科学産業製，ET-35RV型

ECD-GC：島津製作所製，GC-4BM型，線源は⁶³Ni

(2) GC条件

カラム充てん剤の液相の種類等を中心に種々検討を行った結果，図1及び図2に示した2種類のカラムを用いることとした。



- ① 四塩化炭素+1,1,1-トリクロロエタン
- ② トリクロロエチレン
- ③ クロロホルム
- ④ テトラクロロエチレン

図1 LMCHのガスクロマトグラフィー(1)

カラム：15%PEG-6000+10%DC-200（5：1）

3mmφ×3mガラス，温度70℃

N₂：40ml/min

(15%PEG-6000：Chromosorb W. AW DMCS. 80~100 mesh

10%DC-200：Shimalite W. 60~80mesh)

図1では15%PEG-6000と10%DC-200の混合カラムを用いている。これは、PEG-6000単独では、クロロホルムとテトラクロロエチレンの分離が良くなかったためである。図1の条件では四塩化炭素と

1,1,1-トリクロロエタンが分離しないため、これらを測定する場合は図2の条件で行う。図2の条件では標準液に含まれるn-ヘキサンとクロロホルムが重なるためにクロロホルムの測定はできない。

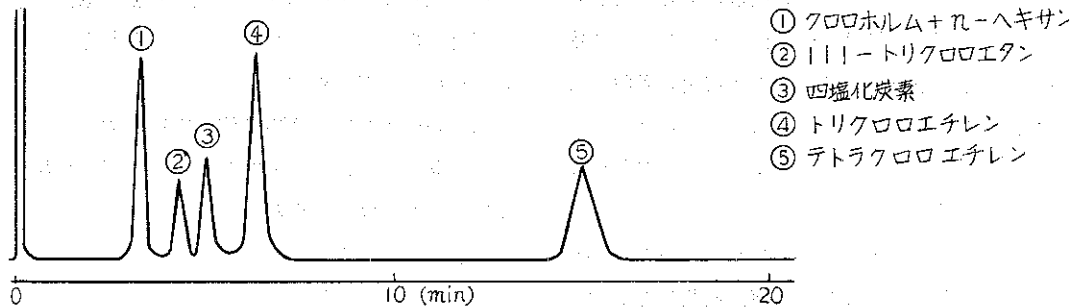


図2 LMCHのガスクロマトグラフィー(2)

カラム：10%DC-200 Shimalite W 60~80 mesh

3 mmφ × 3 m ガラス 温度70℃

N₂ : 40 ml/min

(3) 分析法のフロー

河川及び井戸水等のLMCH分析法のフローを図3に示す。試料水を300 ml容のふ卵ビンに満水にして、

リン酸(1+10)を2 ml加えて密栓し氷冷して試験室へ運搬する。測定までは冷蔵庫に保管する。試料を100 ml比色管に分取し、テフロンシートをかぶせてゴム栓(上部を切除したもの)をした上、激しくふり混ぜたのち40℃に設定した恒温水槽に試料水の部分を1時間以上浸漬する。マイクロシリンジでゴム栓を通してヘッドスペースガスの一定量を取り、ECD-GCに注入する。

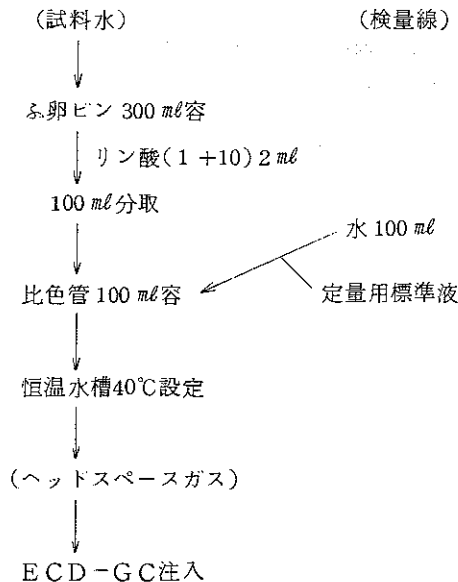


図3 LMCH分析法フロー

水100 mlを比色管に取り、テフロンシートをかぶせてゴム栓をしたもの数本を用意し、定量用標準液を0~100 μlの範囲で段階的にゴム栓を通して添加したのち激しくふり混ぜて以下試料水の場合と同様に操作したのち、試料水と同じ一定量をECD-GCに注入する。注入量とピーク高さの関係を求め検量線を描く。

分析操作中の問題点として、高濃度試料を注入後のマイクロシリンジの汚染と分析対象LMCHを使用する他の実験の移染があるが、前者についてはマ

マイクロシリンジをn-ヘキサンで洗浄すること、後者については実験室内の換気を良くする（窓を開放する）ことによって一応分析の目的は達せられるようである。

(4) 添加回収率試験

嘉瀬川上流部の河川水にLMCHを添加して本法により分析した。その結果、表2に示す回収率が得られた。

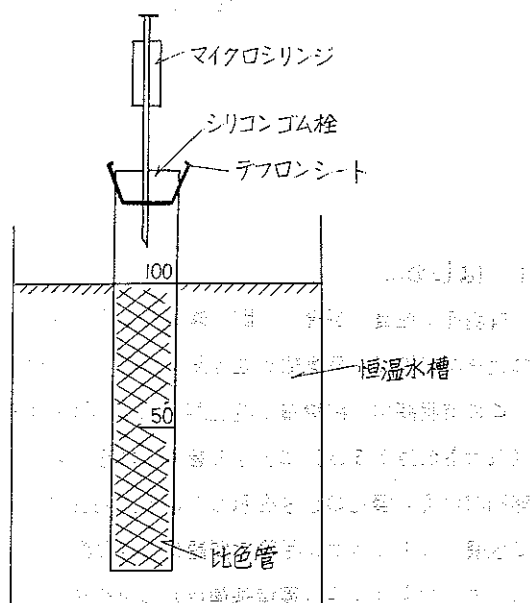


図4 ヘッドスペースガス採取方法

表2 LMCHの水からの回収率

| LMCH (ng/ μ l) | 添加量 (μ l) | 検出量 (μ l) | 添加量 (μ l) | 検出量 (μ l) | 回収率 (%) |
|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| クロロホルム (175.86) | 0 | ND | 50 | 47.5 | 95 |
| | | | 50 | 53 | 106 |
| 1:1:1-トリクロロエタン (10.72) | 0 | ND | 50 | 57.0 | 114 |
| | | | 50 | 46.5 | 93 |
| 四塩化炭素 (3.20) | 0 | ND | 50 | 58.0 | 116 |
| | | | 50 | 44.5 | 89 |
| トリクロロエチレン (10.72) | 0 | ND | 50 | 50 | 100 |
| | | | 50 | 51.5 | 103 |
| テトラクロロエチレン (19.54) | 0 | ND | 50 | 48.5 | 97 |
| | | | 50 | 45.5 | 91 |

4 おわりに

LMCHは、開放系での使用量が多いが、環境中の挙動についてはまだ調査研究はその緒についた

ばかりである。今後、これらの廃棄後の適切な処理対策が望まれる。

—参考文献—

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：昭和57年度地下水汚染実態調査結果、(1983)。
- 2) 厚生省環境衛生局水道環境部水道整備課：水道水中の総トリハロメタン測定方法（案）、(1980)。