

各種分析法による排水中の揮発性有機化合物の クロスチェックの結果の評価

日野 隆信, 中西 成子

Evaluation of Cross-check of Volatile Organic Compounds in Waste Water

Takanobu HINO and Shigeko NAKANISHI

1 はじめに

近年、多種多様な化学物質が生産、使用されるに伴い、新たな化学物質による公共用水域等の汚染を防止し、人の健康を保護することが大きな課題となってきたことから、平成5年3月、人の健康に関する環境基準の項目追加等が行われた。

このような状況を踏まえ、公共用水域及び地下水の水質の汚濁を防止するために、水質汚濁防止法に基づく排出水の排出、地下浸透水の浸透等の規制の追加項目についての検定方法を定めるための基礎資料を作成する検討会が開かれた。揮発性有機化合物に関する測定グループに参加する機会を得たので、比較検討結果の概要を報告する。

2 比較検討の方針

実際の排水を用いて、同一の試料を調製し、環境基準で追加された項目の分析方法の検討を行う。なお、各分析方法の定量下限値についても検討する。

分析方法の選択にあたっては、以下の点に留意した。

- ① 排水基準が明確に定量できる方法であること。排水基準は環境基準の10倍値となることが予想されるため、環境基準で用いられた方法よりも定量下限値の高い方法も検討する。
- ② 広く一般に利用できる方法であること。
- ③ 既に規定されている環境基準の測定方法を考慮する。

ただし、環境基準の測定に取り入れられたバージ・トラップ/ガスクロマトグラフ (ECD) 法は、濃度の高い試料に対してはECD検出器の応答に直線性がなくなるため検討に加えなかった。

3 比較検討の方法

3.1 試料水

排水には各種あるが、環境基準(健康項目)として追加されたジクロロメタン等の揮発性有機化合物やセレンなどの排出が予想される事業所の排水を対象試料として用いた。検討に用いた排水は①下水処理場排水、②石油関係事業場排水、③電気関係事業場排水の3種類である。均一な試料とするため、いずれの排水とも、GFP(孔径1 μ m)でろ過した。排水の水質を表1に示した。

試料水はネジロビンに満水にして入れ測定時まで約5℃の冷暗所に保存した。

表1 試料の水質

測定項目	下水	石油	電気
浮遊物質(mg/l)	2.5	2.4	13
pH	7.4	6.9	7.5
COD(mg/l)	9.8	13	5.5
BOD(mg/l)	2.7	17	3.3
全蒸発残留物(mg/l)	360	16000	260
塩素イオン(mg/l)	74	8400	34
窒素(mg/l)	29	7.6	7.6
りん(mg/l)	0.68	0.05	0.51
ヘキサン抽出物質(mg/l)	<1	<1	<1
陰イオン界面活性剤(mg/l)	0.06	0.06	0.04

(注) 浮遊物質についてはろ過前の排水の測定。その他の項目についてはろ液の測定。

3.2 添加試料

添加試料は試料水に、アンプルに封入された混合標準溶液(メタノール溶液)を添加して、各対象物質濃度が100 μ g/lの溶液を調製した。ただし、検出器にECDを用いた場合には化合物により感度が大きく異なるため、表2に示すように各々異なる濃度の3種類の混合標準溶液を用意し、各グループ別に添加試料を調製した。

分析対象物質は1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、トリクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン(シス,トランス)、1,1,2-トリクロロエタンおよびテトラクロロエチレンの11物質である。

3.3 分析方法

検討した分析方法と参加機関数は次の通りであった。当所は、バージ・トラップ/ガスクロマトグラフ(FID)法を除く6分析方法で測定した。

- ・バージ・トラップ/ガスクロマトグラフ質量分析法, 5機関
- ・ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ質量分析法, 4機関
- ・バージ・トラップ/ガスクロマトグラフ(FID)法, 3機関
- ・ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ(ECD)法, 3機関
- ・ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ(FID)法, 3機関
- ・溶媒抽出/ガスクロマトグラフ(ECD)法, 3機関
- ・溶媒抽出/ガスクロマトグラフ(FID)法, 3機関

各測定方法は環境庁告示¹⁾またはJIS法²⁾に準じた。各測定法のフローシートを図1に示した。繰り返しの分析回数、試料水及び添加試料とも3回であった。

表2 揮発性有機化合物の添加濃度 (μg/l)

	GC/MS, GC(FID)	GC(ECD)		
		Aグループ	Bグループ	Cグループ
1,1-ジクロロエチレン	100		25	
ジクロロメタン	100		50	
シス-1,2-ジクロロエチレン	100			100
1,1,1-トリクロロエタン	100	25		
四塩化炭素	100	10		
1,2-ジクロロエタン	100		100	
ベンゼン	100			
トリクロロエチレン	100	100		
cis-1,3-ジクロロプロペン	100		10	
trans-1,3-ジクロロプロペン	100		10	
1,1,2-トリクロロエタン	100		10	
テトラクロロエチレン	100	25		

4 分析結果と解析

データの集計の結果、大部分は回収率、変動係数共に良好であるが、参加機関数が少ないために、他の機関に比べて偏ったデータを出す機関が1カ所でもあると、そのデータに集計値が左右されてしまうことがあったので、検定は行わなかった。分析方法別にこのクロスチェックで得られた問題点を以下に示した。

4.1 パージ・トラップ法

表3に各分析機関のパージ・トラップ装置の条件を示した。使用した装置は機関L02, L06及びL10ではTekmar社製、L07と当所は電気化学計器社製である。当所以外は液体窒素または液体二酸化炭素を用いたクライオフォーカスを使用している。機関L02, L06及びL07ではガスクロマトグラフ質量分析法とガスクロマトグラフ法を行っており、L02とL07ではそれぞれパージ・トラップの条件を変えて行っている。当所ではパージ容器に水4.5mlを入れ、それに試料0.5mlを加えたものを測定した。

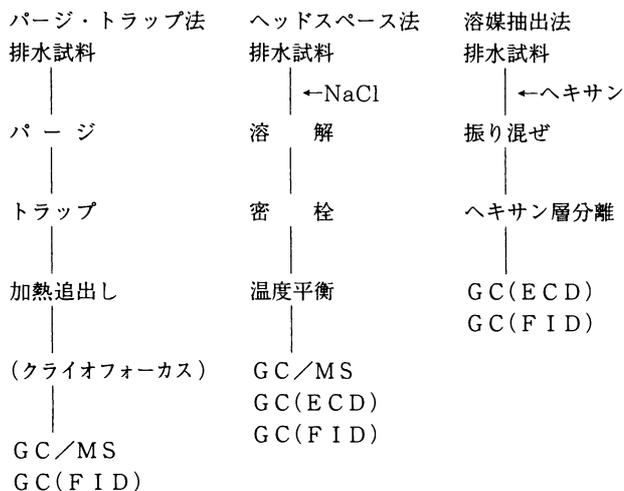


図1 各種分析法のフローシート

表3 パージ・トラップ装置の条件

機 関	L02		L06	L07		当所	L10
	MS	FID	MS・FID	MS	FID	MS	MS
パージ容器容量(ml)			5	2	10	10	5
試料量(ml)	2	5	1	0.25 0.5	5	5	5
パージ	温度(℃)		32~35	室温		20	33
	時間(分)	3	6	10	10	10	7
	ガスの種類		ヘリウム	窒素		ヘリウム	ヘリウム
	流量(ml/分)		40	20		20	40
トラップ	温度	室温		室温		20~25	室温
	種類	Tenax シリカゲル 活性炭	Tenax シリカゲル 活性炭	Tenax		Tenax	Tenax
追出し	温度(℃)	225	250	280		280	200
	時間(分)	1	3	6	4	4	5
クライオフォーカス (冷媒, ℃)	-100		-50	CO ₂		使用せず	-140

1) パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ質量分析法
 定量は内部標準法と絶対検量線法により定量を行った。内部標準物質には4-プロモフルオロベンゼンを使用した。内部標準法の室内精度が絶対検量線法に比べて若干よくない場合があった。

内部標準法による測定値のバラツキの要因として、試料に少量(1~2μ)の内部標準物質を手注入で添加すると、添加のミスがあると全ての対象物質に大きな測定誤差を生じたと考えられる。パージ・トラップ装置内でパージ容器内に正確に内部標準物質を

自動注入する方式では添加のミスは起こりにくいはずである。また、4-プロモフルオロベンゼンの分配係数は対象化合物の中では小さく、保持時間も最も長いため、内部標準物質としては環境基準測定法と同様にフルオロベンゼンを第一にしたほうが合理的と考える。

絶対検量線法による測定では、計測システム全体が12時間以上の測定時間でも安定であることが前提であり、特に質量分析器の安定性が問題になることがある。図2に経時変化の例を示した。A社製の質量分析計を使用する場合、10%以内の誤差で測定するためには内部標準法を使用しなければならない。

排水基準を測定するのにパージ・トラップ/ガスクロマトグラフ質量分析法の定量下限値は十分に余裕を持っているが、内径0.2~0.3mm程度のナローボアカラムを使用するので試料負荷量が小さく、高濃度試料の測定をどうするかが問題である。機関L02では容量の小さなパージ容器で0.25mlまたは0.5mlの少量の試料で、また当所ではパージ容器に水4.5mlを入れ、それに試料0.5mlを加えて試料を10倍希釈する方法で測定を行った。何れも回収率の結果は良好であった。当所ではクライオフォーカスを用いないパージ・トラップ法³⁾で測定したがクライオフォーカスを使用した他の機関の測定結果と較べて大きな違いはなかった。

2) パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ (FID) 法

試料負荷量の大きなメガボアカラムが使用できるうえに、ダイナミックレンジが広く、対象化合物に対して特異性が少ない水素炎検出器を用いるので、全対象化合物で約2.5~1000ngまで直線性がある。水素炎検出器は質量分析計に比べると保守管理が容易

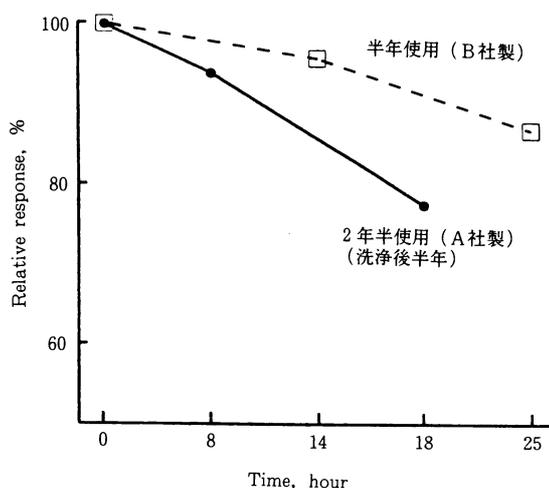


図2 MS応答値の経時変化 (パージトラップCHBrCl₂測定)

なので、使用化合物が限定されている排水のスクリーニング法として利用可能である。しかし、分離カラムで1, 2-ジクロロエタンとベンゼンの分離が困難なため、これらの化合物が排水に検出された場合には他の分析方法での確認が必要になる。

4. 2 ヘッドスペース法

表4に各分析機関のヘッドスペース法の測定条件を示した。機関L08及び当所の質量分析計による測定はガスタイトシリンジによる手注入で、その他はヘッドスペースオートサンプラーによる測定である。

表4 ヘッドスペース法の測定条件

機 関	L02	L08	当所		L11	L16
	GC/MS,GC	GC	GC/MS	GC	GC/MS	GC/MS
バイアル実容量 (ml)	68	68	68	22	22	22
試料量 (ml)	10	50	50	10	10	10
NaCl添加量 (g)	3	15	15	3	3	3 [*]
平衡温度 (°C)	40	25	40	40	60	60
放置時間 (分)	60	60	60	60	45	20
GCへの注入量 (μl)	400	50~40	500	1000	100	1000

注 *) 検量線法は塩化ナトリウムを加えず

1) ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ質量分析法

定量は内部標準法と絶対検量線法により定量を行った。内部標準法に関する問題点はパージ・トラップ/ガスクロマトグラフ質量分析法と同様である。表5から分析所間の定量下限値の差を見ると、どの化合物に対しても本法が分析所間に最も大きな差が生じている。特に、当所と機関L11では定量下限値に100倍以上の差が生じる化合物がある。当所はガスタイトシリンジによる手注入で、L11はヘッドスペースオートサンプラーを使用するため繰り返し精度の差が生じることがあっても、表4の測定条件から考えると分離カラムに導入される物質に100倍以上の差が出ることはありえない。この原因を考えてみると、四重極型質量分析計の感度は電子マルチプライヤー印加電圧を100V上げるとS/N比が2倍程度向上することが知られている。また、質量分析計のチューニングの条件設定でも特定範囲の質量数に対する感度を高めることができる。パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ質量分析法では、質量分析計を標準のチューニングの状態使

用しても十分な測定感度が得られるため分析所間で定量下限値に大きな差が生じることはない。しかし、ヘッドスペース法ではカラムへの試料導入量が少ないためパージ・トラップ法より測定感度が低くなるので、測定濃度範囲を考慮して質量分析計の測定条件を工夫する必要がある。ヘッドスペース法の分析所間の定量下限値の大きな違いは、質量分析計の測定条件の設定方法の相違による影響が大きいと考える。

2) ヘッドスペース/GC (ECD) 法

従来よりトリハロメタン、トリクロロエチレン等の測定に用いられてきた方法であるが²⁾、試料に塩化ナトリウムを添加して、試料の塩濃度の違いによる分配係数の変動を防ぐとともに塩析効果による感度増加を考慮した。検出器にECDを使用しているのでベンゼンに反応しないが、他の対象物質に対しては機関L02と当所の定量下限値からすべて測定可能であった。ECDはダイナミックレンジが狭いので当所では対象化合物のAグループでは5倍、Bグループでは2倍、Cグループでは10倍に試料を希釈して

表5 揮発性有機化合物の定量下限値¹⁾ (μg/ℓ)

項目	環境基準値	測定法	L02	L08	当所	L11	L12	L16
1,1-ジクロロエチレン	20μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	2.6	0.029	***	0.23
		HS/GC/ECD	0.13	測定不能 ²⁾	0.78	***	***	***
		HS/GC/FID	3.5	測定不能 ²⁾	3.1	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	40	***	17	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
ジクロロメタン	20μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	14	0.072	***	0.035
		HS/GC/ECD	0.96	***	0.78	***	***	***
		HS/GC/FID	13	6.2	13	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	35	***	8.4	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
シス-1,2-ジクロロエチレン	40μg/ℓ	HS/GC/MS	0.32	***	5.4	0.029	***	0.14
		HS/GC/ECD	3.2	***	3.1	***	***	***
		HS/GC/FID	3.7	2.5	4.7	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	測定不能 ⁴⁾	***	測定不能 ⁴⁾	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
1,1,1-トリクロロエタン	1000μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	1.0	0.015	***	0.052
		HS/GC/ECD	0.048	0.15	<0.1	***	***	***
		HS/GC/FID	5.3	***	6.3	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	0.6	1.5	***	0.8	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
四塩化炭素	2μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	1.0	0.015	***	0.12
		HS/GC/ECD	0.017	0.015	<0.1	***	***	***
		HS/GC/FID	18	***	16	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	0.1	<1 ⁵⁾	***	0.08	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
1,2-ジクロロエタン	4μg/ℓ	HS/GC/MS	1.6	***	14	0.029	***	0.17
		HS/GC/ECD	1.3	***	0.47	***	***	***
		HS/GC/FID	8.0	***	8.6	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	25	***	130	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
ベンゼン	10μg/ℓ	HS/GC/MS	0.32	***	1.0	0.029	***	0.12
		HS/GC/ECD	測定不能 ⁶⁾	測定不能 ⁶⁾	測定不能 ⁶⁾	***	***	***
		HS/GC/FID	0.96	***	測定不能 ⁷⁾	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	測定不能 ⁶⁾	***	測定不能 ⁶⁾	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
トリクロロエチレン	30μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	1.4	0.029	***	0.080
		HS/GC/ECD	0.0016	0.69	<0.1	***	***	***
		HS/GC/FID	4.5	***	4.7	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	1.4	3.5	***	0.4	***
		LE/GC/FID	***	***	測定不能 ³⁾	***	測定不能 ³⁾	***
1,3-ジクロロプロペン ⁸⁾	2μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	9.2	0.029	***	0.24
		HS/GC/ECD	0.14	0.86	0.16	***	***	***
		HS/GC/FID	6.4	***	6.3	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	15	***	16	***
		LE/GC/FID	***	***	100	***	測定不能 ⁹⁾	***
1,1,2-トリクロロエタン	6μg/ℓ	HS/GC/MS	1.6	***	14	0.073	***	0.39
		HS/GC/ECD	0.016	3.7	0.16	***	***	***
		HS/GC/FID	8.3	***	13	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	***	25	***	4	***
		LE/GC/FID	***	***	75	***	60	***
テトラクロロエチレン	10μg/ℓ	HS/GC/MS	0.64	***	0.8	0.015	***	0.13
		HS/GC/ECD	0.0032	0.062	<0.1	***	***	***
		HS/GC/FID	5.6	***	4.7	***	***	***
		LE/GC/ECD	***	0.2	1.5	***	0.25	***
		LE/GC/FID	***	***	200	***	80	***

注1) 定量下限値はS/N比を10とした値である。

2) フロン12の妨害があって測定できなかった。

3) 抽出溶媒のヘキサンと分離しないため測定できなかった。

4) クロロホルムと分離しないため測定できなかった。

5) 抽出溶媒のヘキサンに不純物として入っていたため、正確に算出できなかった。

6) ECDに反応しない化合物である。

7) 1,2-ジクロロエタンと分離しないため測定できなかった。

8) シス体もしくはトランス体のうち、定量下限値の大きい方の値を示した。

9) シス体の回収率が悪く(逆転ピークのため)算出できなかった。

測定をおこなった。機関L08では1,1-ジクロロエチレン測定時にフロン12の妨害があると報告している。図3に示すように、シス-1,2-ジクロロエチレンはクロロホルムや四塩化炭素が同時に存在する場合、応答感度が著しく異なるのでこれらの妨害に注意しなければならない。

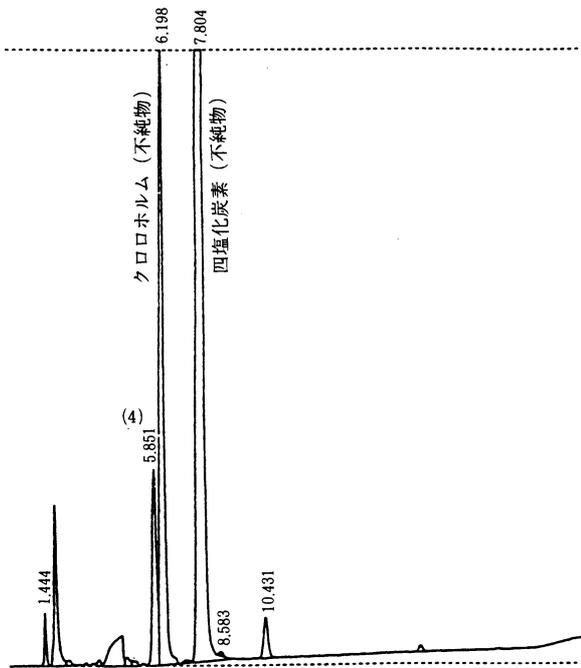


図3 シス-1,2-ジクロロエチレンのガスクロマトグラム
 1. 条件 カラム: VOCOL0.53mm×30m, 3μm, カラム温度: 35℃~135℃ (4℃/min), 試料導入部温度: 200℃, 検出器温度: 250℃, キャリヤガス: N₂ 7 ml/min, 検出器: ECD
 2. 注入量: (4)シス-1,2-ジクロロエチレン10ng

3) ヘッドスペース/GC (FID) 法

機関L02と当所の測定結果からは1,1-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, シス-1,2-ジクロロエチレン, 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測定は可能であった。ベンゼンは当所では1,2-ジクロロエタンと分離できないため測定できなかったが, 機関L02で用いた分離カラムでは測定可能な程度まで分離した。パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ (FID) 法と同様にスクリーニング法として利用できる。

4.3 溶媒抽出法

表6に各分析機関の溶媒抽出法の測定条件を示した。抽出溶媒としてヘキサンとペンタンが用いられているが²⁾, 検討はヘキサンでおこなった。この他に, 低沸点化合物の抽出溶媒としてノナンが使われることもある⁴⁾。

表6 溶媒抽出法の測定条件

機 関	L08	当 所	L12
試 料 量(ml)	40	10	50
ヘキサン量(ml)	10	2.5	12.5
振り混ぜ時間(秒)		30	300
放置時間(分)		10	30
GCへの注入量(μl)	ECD;1	ECD;1 FID;2	ECD;2 FID;1

1) 溶媒抽出/ガスクロマトグラフ (ECD) 法

従来よりトリハロメタン, トリクロロエチレン等の測定に用いられてきた方法をそのまま適応した²⁾。検出器にECDを使用しているのでベンゼンに反応しないが, 他の対象物質に対しては反応する。しかし, ヘキサンの保持時間より短い1,1-ジクロロエチレンとジクロロメタンについては, ヘキサンの影響を受けるECDもあるので測定法として適当でないとする意見があった。また, ヘッドスペース/ガスクロマトグラフ (ECD) 法と同様に, シス-1,2-ジクロロエチレンの測定は, 近接した保持時間のクロロホルムの妨害に注意しなければならない。さらに, 1,2-ジクロロエタンと1,3-ジクロロプロペンは感度が十分に得られない。

2) 溶媒抽出/ガスクロマトグラフ (FID) 法

1,1-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, シス-1,2-ジクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, 1,2-ジクロロエタン, ベンゼン及びトリクロロエチレンは抽出溶媒のヘキサンと分離しないため測定できない。ヘキサンと分離する1,3-ジクロロプロペン, 1,1,2-トリクロロエタン及びテトラクロロエチレンも他の測定法に比べ, 感度が悪い。

文 献

- 1) 環境庁告示第16号, 平成5年3月8日。
- 2) JIS K 0125 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭素水素試験方法 (1990)。
- 3) 日野隆信, 中西成子, 保母敏行: クライオフォーカスを使用しないパージ・トラップ/キャピラリーガスクロマトグラフ質量分析法による揮発性有機化合物の定量, -Tenax GC 吸着剤の吸脱着特性とその利用-, 分析化学, 44, (1), 55-62 (1995)。
- 4) 環境庁水質保全局水質規制課監修, 「新しい排水基準とその分析法」, p451 (環境化学研究会), 1994。