

5 工場排水中の低沸点有機塩素化合物に関する分析法の検討

Study of Measurement Method for Volatile Chlorinated Organic Compounds in Industrial Waste Water.

山 田 健二郎	Kenjiro	YAMADA
吉 川 サナエ	Sanae	YOSHIKAWA
小 池 順 一	Junichi	KOIKE
永 田 正 信	Masanobu	NAGATA
山 田 茂	Shigeru	YAMADA

1. 緒 言

近年、全国的にトリクロロエチレン等の地下水汚染が大きな社会問題になってきたため、厚生省は昭和59年2月18日付で水道環境部長通知により水道水に関するトリクロロエチレン等の暫定水質基準及び分析方法（以下厚生省法と略す）を各都道府県及び政令市に通知した。また、環境庁も同年8月22日付けで暫定的に工場排水及び地下浸透に関する管理目標値を設定し、この場合の分析方法を厚生省法としている。

当川崎市公害研究所では昭和59年度に市内の工場排水中のトリクロロエチレン等の汚染調査を実施したが、この厚生省法による分析方法では、種々の共存物質により妨害をうけたり、試料によってはトリクロロエチレン等を高濃度を含んでいるために希釈による測定値のバラツキなどの問題が生じた。そこで、本研究では工場排水中の低沸点有機塩素化合物の分析方法を確立する資料とするためにトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及び1,1,1-トリクロロエタンの3物質を対象として、厚生省法のn-ヘキサン抽出・ガスクロマトグラフ法（以下n-ヘキサン・GC法と略す）、及びヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法（以下ヘッドスペース・GC法と略す）の2方法について比較検討を行った。なお本研究は昭和59年2月～61年3月に実施したが、一部については環境庁受託に基づいて行った。

2. n-ヘキサン抽出・GC法

2.1 試薬及び器具

- (1) トリクロロエチレン：和光純薬製試薬特級
- (2) テトラクロロエチレン：和光純薬製試薬特級
- (3) 1,1,1-トリクロロエタン：和光純薬製試薬特級
- (4) 有機ハロゲン化合物混合標準原液：関東化学製水質試験用（溶媒抽出試験用）
- (5) n-ヘキサン：和光純薬製水質試験用
- (6) 精製水：蒸留・イオン交換・活性炭処理水
- (7) 重油：東京化成製硫黄分含量測定用
- (8) 共栓付きメスシリンダー：容量50mlのエーテル磨り

(9) 液体用マイクロシリンジ：10 μ l

2.2 装 置

- (1) 検出器：電子捕獲型検出器
- (2) ガスクロマトグラフ：島津製GC-9A
- (3) データ処理装置：島津製R1-B
- (4) 超純水製造装置：Barnstead Nanopure II

2.3 方 法

2.3.1 分析方法

n-ヘキサン抽出・GC法のフローシートを図1に示す。

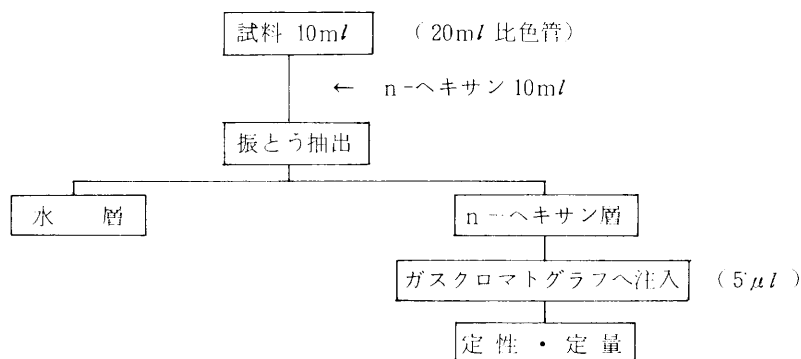


図1 n-ヘキサン抽出・ガスクロマトグラフ法

2.3.2 ガスクロマトグラフ測定条件

ガスクロマトグラフ測定条件を表1に示す。

表1 ガスクロマトグラフ測定条件

	n-ヘキサン抽出法
ガスクロマトグラフ	島津製GC-R1AE
カラム	ガラスカラム 3 mm ϕ \times 3 m
充てん剤	20%シリコンDC-550 Chromosorb WAW DMCS 60~80メッシュ
カラム温度	100 $^{\circ}$ C
注入口温度	200 $^{\circ}$ C
検出器温度	200 $^{\circ}$ C
キャリアーガス、流量	N ₂ , 60ml/min
レジン	1
アッテネイター	2 ⁵
検出器	ECD
データ処理装置	島津製RPR-G1

2.4 結果及び考察

2.4.1 検量線

n-ヘキサン抽出・GC法によるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及び1,1,1-トリクロロエタンの検量線を図2に示す。

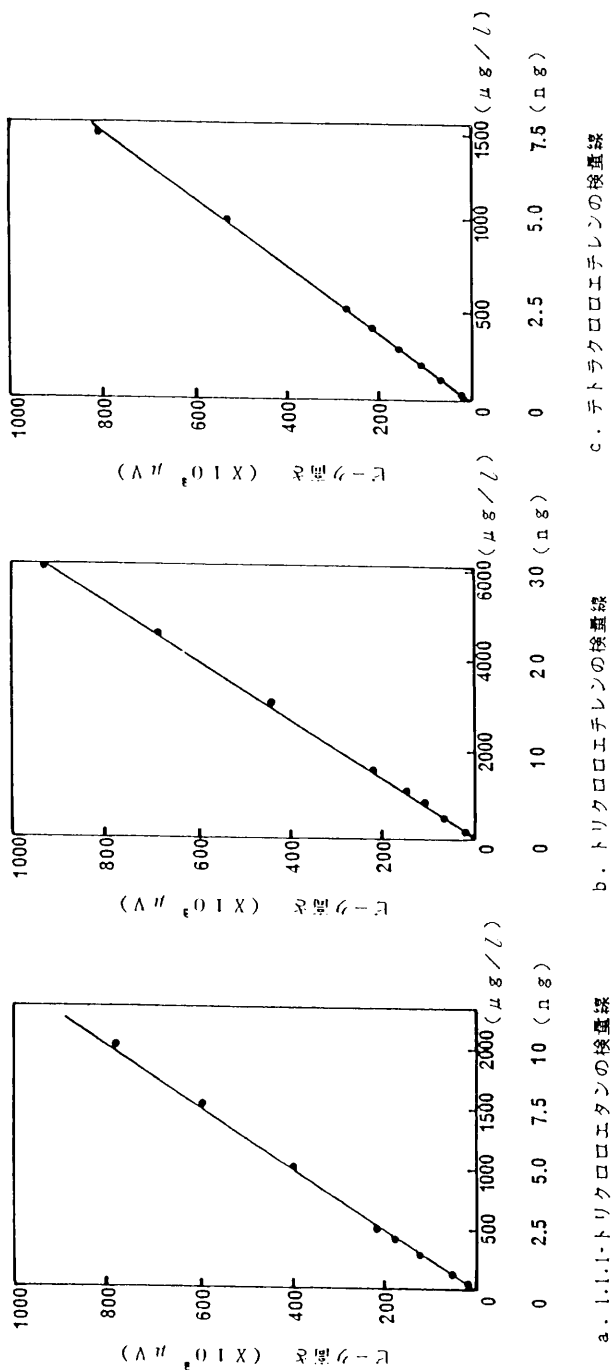


図2 n-ヘキサン抽出・ガスクロマトグラフ法による低沸点有機塩素化合物の検量線

この結果より、1.1.1-トリクロロエタンおよびテトラクロロエチレンの検量線の直線範囲は、0.01～10ng(2～2000 $\mu\text{g}/l$)であり、トリクロロエチレンの直線範囲は0.04～30ng(8～6000 $\mu\text{g}/l$)であった。

2.4.2 再現性

トリクロロエチレン等3物質のメタノール溶標準液を精製水に添加して各々の濃度が100 $\mu\text{g}/l$ となるように擬似試験溶液を調製し、*n*-ヘキサン抽出・GC法により10回の繰り返し分析を行い再現性を調べた。その結果を表2に示す。

この結果より、変動係数が0～1.5%と良好な再現性であった。

表2 *n*-ヘキサン抽出・GC法における再現性試験結果

	ピーク高さ[$\times 10^3 \mu\text{V}$]		
	トリクロロエチレン 100 $\mu\text{g}/l$	テトラクロロエチレン 100 $\mu\text{g}/l$	1.1.1-トリクロロエタン 100 $\mu\text{g}/l$
1	17	54	45
2	17	53	45
3	17	53	44
4	17	54	45
5	17	53	45
6	17	52	44
7	17	52	44
8	17	52	44
9	17	52	44
10	17	53	44
平均値	17	53	44
標準偏差	0	0.79	0.53
変動係数(%)	0	1.5	1.2

2.4.3 回収率

2.4.2と同じ擬似試験溶液について*n*-ヘキサン抽出・GC法により回収率試験を行い、その結果を表3に示す。

この結果より、回収率が89～102%と良好であった。

2.4.4 共存物質による影響

工場排水中にはトリクロロエチレン等3物質以外に種々の有機物質が共存しており、これらの物質によって分析値に影響を与えることが考えられる。そこで、共存物質として重油を選び、その影響を調べた。また、工場排水を連続測定することによるカラム及び検出器への汚染の影響、さらには、トリクロロエチレン等3物質よりも沸点の高い有機物質の除去方法についても検討した。

(1) 重油による影響

それぞれ3物質の濃度が、1.1.1-トリクロロエタン100 $\mu\text{g}/l$ 、トリクロロエチレン 375

表3 n-ヘキサン抽出法における回収率試験結果

[%]

	トリクロロエチレン (100 $\mu\text{g}/l$)	テトラクロロエチレン (100 $\mu\text{g}/l$)	1,1,1-トリクロロエタン (100 $\mu\text{g}/l$)
1	91	104	98
2	90	102	97
3	89	102	94
4	90	104	97
5	90	102	96
6	89	101	95
7	88	100	94
8	87	99	94
9	87	100	94
10	90	102	96
平均値	89	102	96

$\mu\text{g}/l$ 、及びテトラクロロエチレン 100 $\mu\text{g}/l$ である擬似試験溶液を調製し、これに重油濃度 0 ~ 20.8 mg/l となるように重油を添加した試料液について n-ヘキサン抽出・GC法により回収率を求め、結果を表4に示す。

この結果より、回収率は重油の存在によって若干減少するものの、その影響は 0.5 ~ 3.2% と微小であることがわかった。

表4 重油添加による溶媒抽出・GC法の回収率試験結果

単位：回収率%

試料水中の 重油添加濃度	1,1,1-トリクロロエタン (100 $\mu\text{g}/l$)	トリクロロエチレン (375 $\mu\text{g}/l$)	テトラクロロエチレン (100 $\mu\text{g}/l$)
0 mg/l	100 (28,050)	100 (28,781)	100 (35,405)
2.1 mg/l	99.5 (27,918)	99.2 (28,569)	98.4 (34,854)
5.2 mg/l	98.0 (27,502)	97.9 (28,192)	98.0 (34,729)
10.4 mg/l	99.2 (27,846)	98.6 (28,395)	98.0 (34,717)
20.8 mg/l	97.2 (27,267)	96.8 (27,875)	97.2 (34,427)

注：下段（ ）内の数字はピーク高さ(μV)を示す。

(2) カラム及び検出器の汚染

カラム及び検出器への汚染の影響を調べるために同一カラムを用いて工場排水100試料（化学工業63，石油精製12，鉄鋼10，電気機械8，下水道4，窯業3）についてn-ヘキサン抽出・GC法により連続分析を行った。この検討の前及び後において同一GC条件で同一濃度のn-ヘキサン溶標準液を分析したガスクロマトグラムを図3に示す。

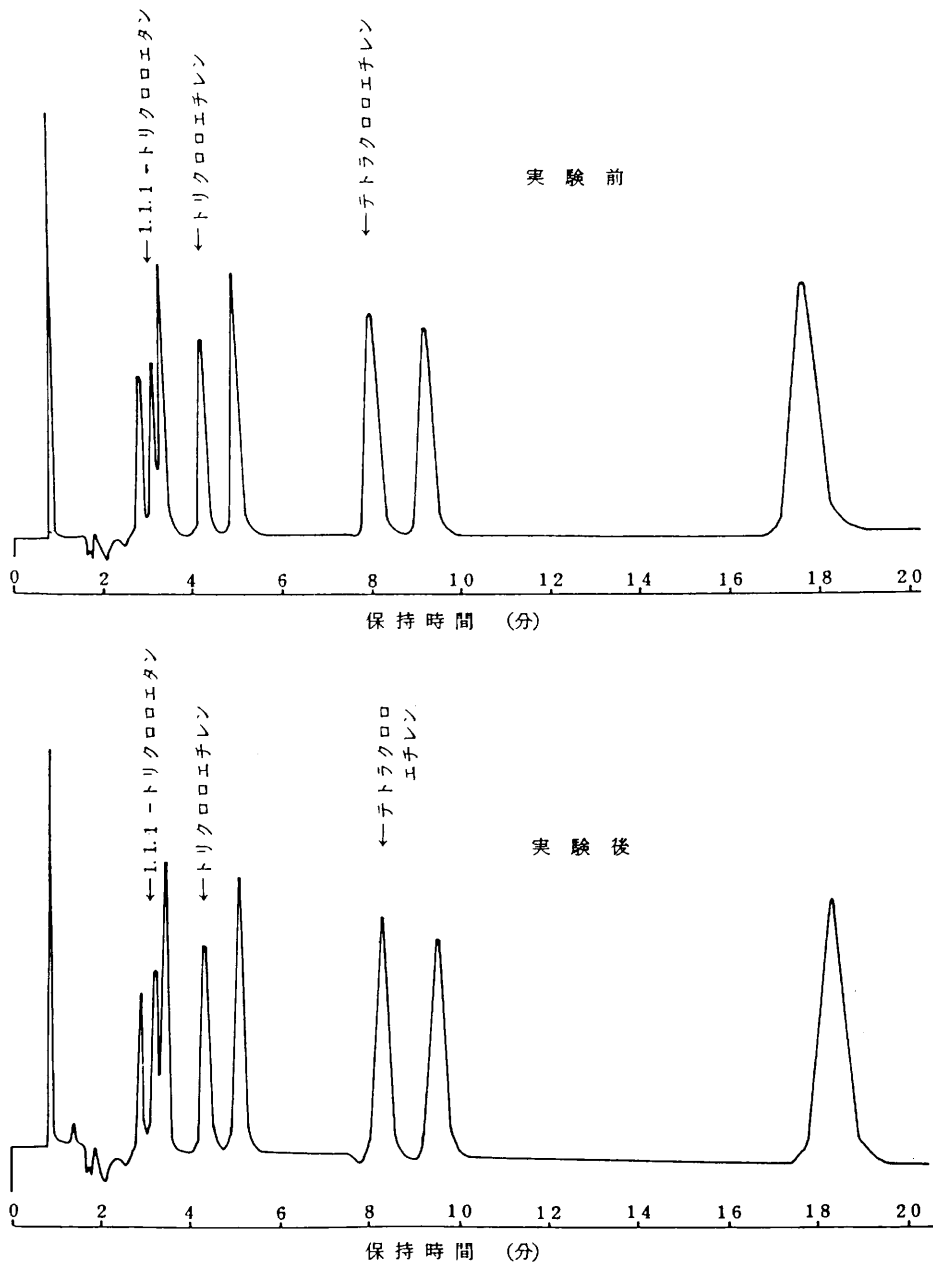


図3 ベースラインの安定性と感度の比較(n-ヘキサン抽出・GC法)

この図からわかるように、ベースライン及び検出感度ともほとんど差は認められなかった。従って、*n*-ヘキサン抽出・GC法により工場排水を分析する場合には、さほどカラム及び検出器の汚染を心配する必要はなく、カラムエージングを十分に行うことにより支障なく分析ができると思われる。

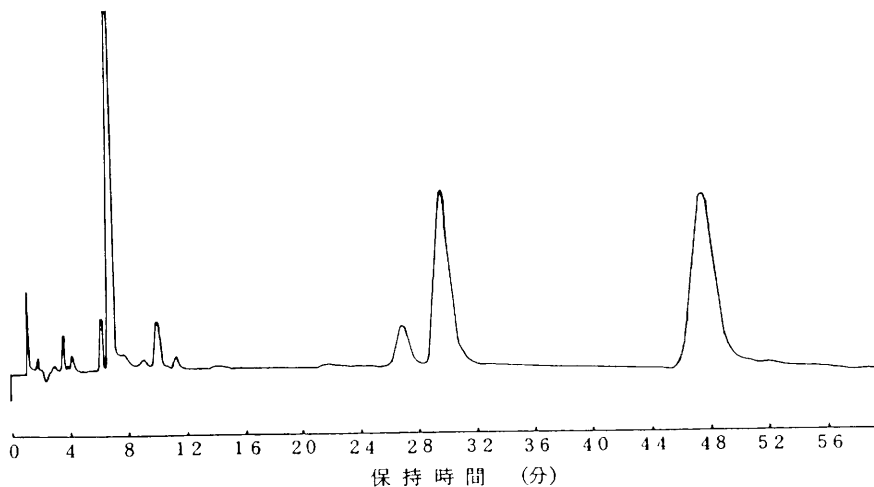
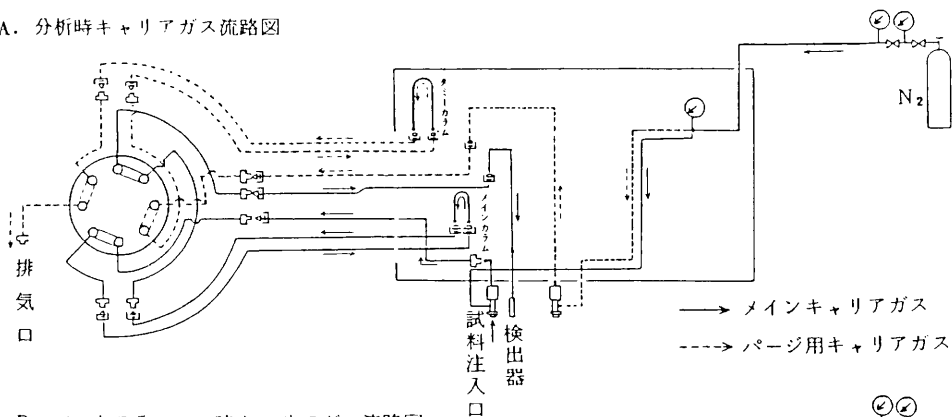


図4 事業場排水のクロマトグラム(石油化学工業, *n*-ヘキサン抽出・GC法)

A. 分析時キャリアガス流路図



B. バックフラッシュ時キャリアガス流路図

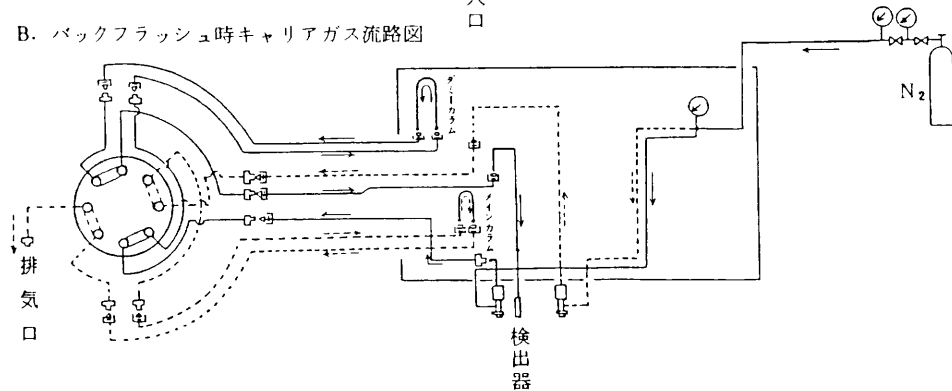


図5 バックフラッシュ法における装置及びキャリア流路図

(3) 中・高沸点有機物質の除去法

図4に示した工場排水のガスクロマトグラムのように1時間近くにもわたって中・高沸点有機物質のピークが検出されると、トリクロロエチレン等の分析をする場合時間がかかり効率が良くない。そこで、図5のようなバックフラッシュ装置を用いて図4と同じ試料について分析を行った。この場合、バックフラッシュコックの切り替え時間をトリクロロエチレン等の3物質のピークが検出し終わる10分及び20分とした。この分析結果を図6に示す。この結果から、バックフラッシュ法は分析時間を短縮することができ、しかもカラム及び検出器の汚染を防ぐことができる有効な方法であると思われる。

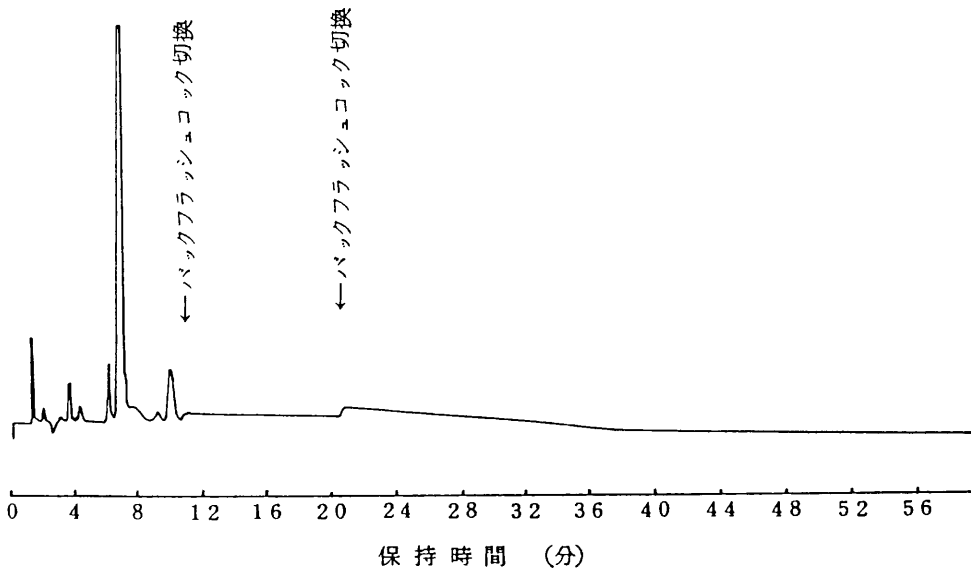


図6 バックフラッシュ前後のクロマトグラム(石油化学工業, n-ヘキサン抽出法)

1. ヘッドスペース法

1.1 試薬及び器具

- (1) 有機ハロゲン化合物混合標準原液：関東化学製水質試験用（ヘッドスペース法用）
- (2) メタノール：和光純薬製残留農薬試験用
- (3) バイアル：容量10mlの注射用バイアル
- (4) ガス体用シリンジ：容量100及び500 μ l

1.2 装置

- (1) 恒温水槽：ヤマト科学製クールニクス

1.3 方法

1.3.1 分析方法

ヘッドスペース・GC法のフローシートを図7に示す。

3.2 ガスクロマトグラフ測定条件
2.3.2 (表1) と同じ。

4 結果及び考察

4.1 検量線

ヘッドスペース・GC法によるトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、及び1.1.1-トリクロロエタンの検量線を図8に示す。

この結果より、検量線の直線範囲はトリクロロエチレンが0.5～50 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、テトラクロロエチレンが0.05～20 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、及び1.1.1-トリクロロエタンが0.1～20 $\mu\text{g}/\text{l}$ であった。

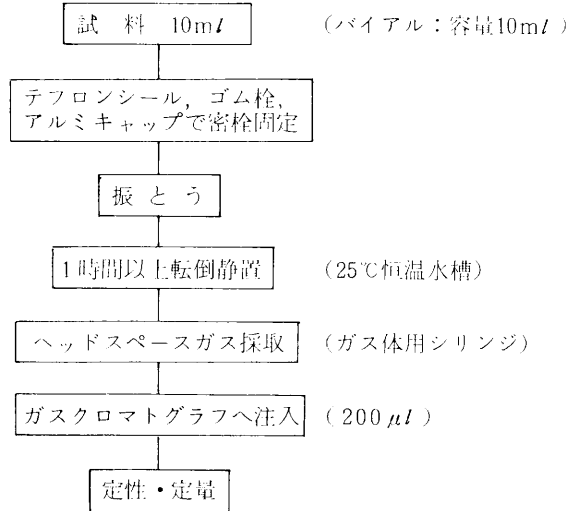


図7 ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法

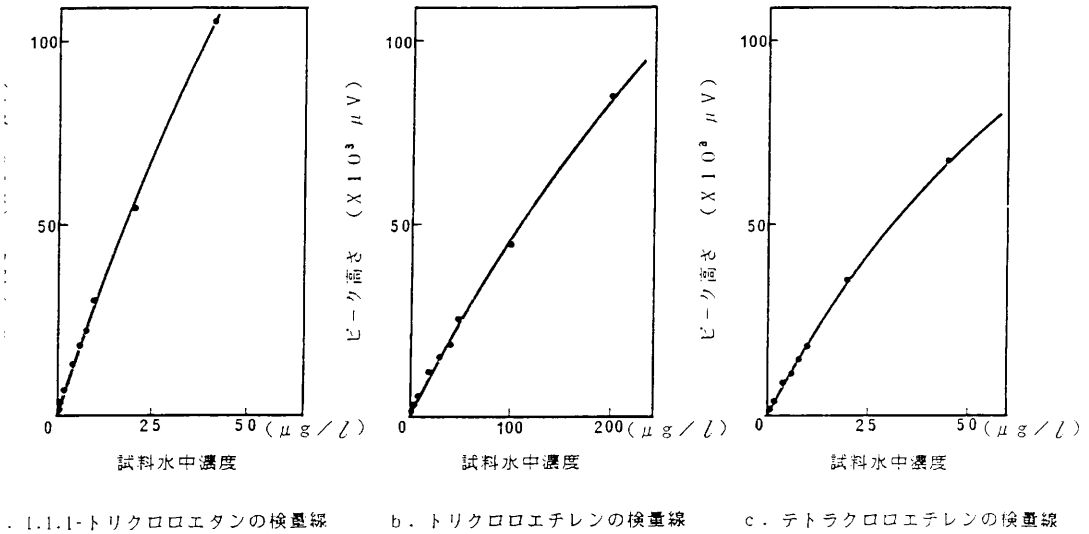
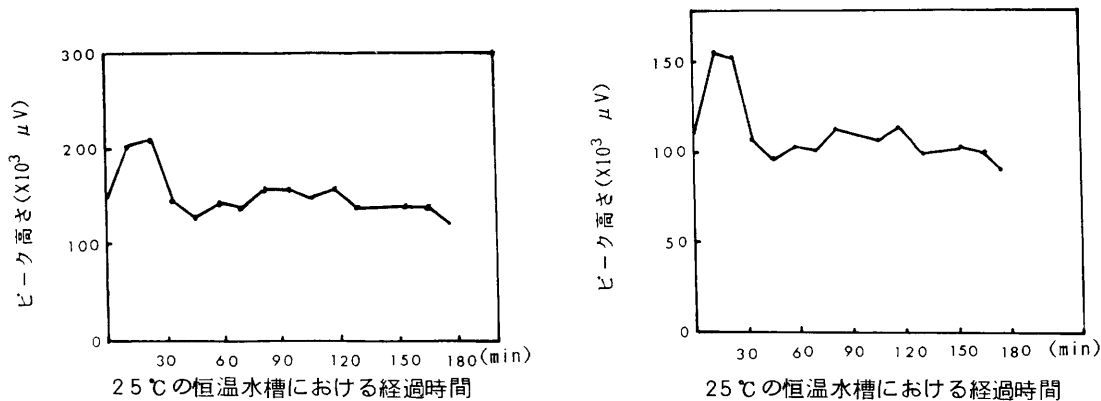


図8 ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法による低沸点有機塩素化合物の検量線

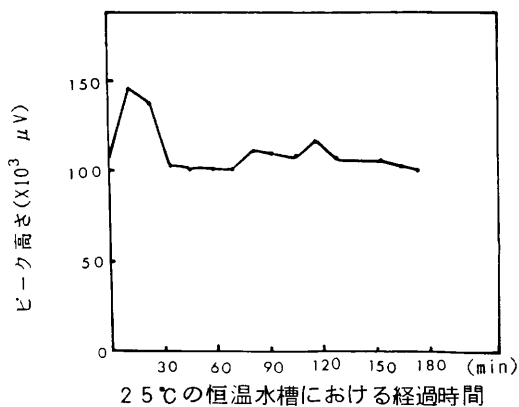
3.4.2 気液平衡

1.1.1-トリクロロエタン $100 \mu\text{g}/l$ 、トリクロロエチレン $500 \mu\text{g}/l$ 、及びテトラクロロエチレン $100 \mu\text{g}/l$ の擬似試験溶液をそれぞれバイアルに 10ml ずつ分取し密栓して振とうし、恒温水槽内に転倒静置後約10分間隔毎に水槽内から取り出して約3時間にわたって濃度変化を調べた結果を図9に示す。

この結果より、バイアル内でトリクロロエチレンはほぼ30分で気液平衡に達し、約3時間後まで平衡状態を維持していることがわかった。



a. 1.1.1-トリクロロエタン ($100 \mu\text{g}/l$) の経時変化 b. トリクロロエチレン ($500 \mu\text{g}/l$) の経時変化



c. テトラクロロエチレン ($100 \mu\text{g}/l$) の経時変化

図9 ヘッドスペース・GC法における気液平衡の経時変化

3.4.3 再現性

3物質の濃度がそれぞれトリクロロエチレン $19 \mu\text{g}/l$, テトラクロロエチレン $3 \mu\text{g}/l$, 及び 1,1,1-トリクロロエタン $4 \mu\text{g}/l$ となるように擬似試験溶液を調製し、ヘッドスペース・GC法により10回の繰り返し分析を行い再現性を調べた。その結果を表5に示す。

この結果から、ヘッドスペース・GC法の変動係数は5.0~5.5%と、n-ヘキサン抽出・GC法(表2)よりバラツキが大きいことが認められる。

表5 ヘッドスペース・GC法における再現性試験結果

	ピーク高さ [$\times 10^3 \mu\text{V}$]		
	トリクロロエチレン $19 \mu\text{g}/l$	テトラクロロエチレン $3 \mu\text{g}/l$	1,1,1-トリクロロエタン $4 \mu\text{g}/l$
1	34	30	41
2	34	30	41
3	35	31	41
4	34	31	41
5	34	30	40
6	34	31	40
7	34	30	41
8	32	28	38
9	31	28	38
10	29	26	35
平均値	33	30	40
標準偏差	1.8	1.6	2.0
変動係数(%)	5.5	5.3	5.0

3.4.4 回収率

回収率の検討は標準添加法により行った。

トリクロロエチレン $6 \mu\text{g}/l$, テトラクロロエチレン $1.2 \mu\text{g}/l$, 及び 1,1,1-トリクロロエタン $1.1 \mu\text{g}/l$ の擬似試験溶液にトリクロロエチレンを50~200 ng, テトラクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンをそれぞれ10~40 ng添加して回収率を調べた。その結果を表6に示す。この表からわかるように、回収率は92~97%と良好であった。

表6 ヘッドスペース法における回収率試験結果

擬似試料 (ng)	トリクロロエチレン (60)				テトラクロロエチレン (12)				1,1,1-トリクロロエタン (11)			
	50	100	150	200	10	20	30	40	10	20	30	40
1	107	158	201	242	23	35	45	50	21	31	37	49
2	106	146	186	220	22	30	43	45	21	29	36	49
3	100	152	193	242	21	32	42	47	20	30	37	49
4	98	148	199	242	19	33	43	49	20	31	37	49
5	97	148	191	220	20	32	42	44	20	30	37	45
平均値	102	150	194	233	21	32	43	47	20	30	37	48
標準偏差	4.6	4.8	6.1	12	1.6	1.8	1.2	2.5	0.5	0.8	0.4	1.8
変動係数(%)	4.5	3.2	3.1	5.2	7.6	5.6	2.8	5.3	2.5	2.7	1.1	3.8
回収率(%)	93	94	92	90	95	100	102	90	95	97	90	94
平均回収率(%)	92				97				94			

3.4.5 高濃度試料の希釈方法

2.4.1及び3.4.1の結果よりヘッドスペース・GC法の検量線における直線性の上限濃度はn-ヘキサン抽出・GC法の上限濃度よりかなり低い。従って、工場排水の排出管理目標値を超えるような高濃度の試料については希釈をしなければならない。そこで、希釈方法としてメスフラスコを使用して試料を希釈する方法、バイアル内で試料を希釈する方法、及びGC分析時におけるガス体用マイクロシリンジによるGC注入量を減少させる方法の3方法について検討した。

(1) メスフラスコによる希釈

トリクロロエチレン5000 µg/l及びテトラクロロエチレン1000 µg/lの混合擬似試験溶液をメスフラスコにより精製水で10~1000倍に希釈を行い、n-ヘキサン・GC法によりその回収率を調べた。この結果を表7に示す。

これより、10倍希釈するごとに約20%ずつ減少することがわかった。従って、メスフラスコによる希釈は不適當であると思われる。

表7 全量フラスコによる擬似試料水の希釈結果 (溶媒抽出・GC法)

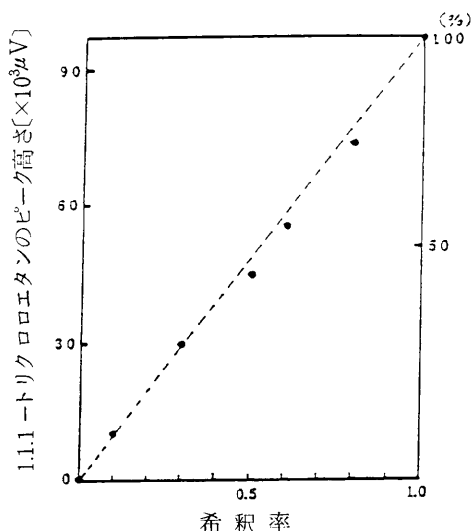
	ピーク高さ: µV			
	擬似試料水原液	10倍希釈	100倍希釈	1000倍希釈
トリクロロエチレン (5000 µg/l)	945,566 (100%)	64,138 (68%)	5,843 (62%)	412 (44%)
テトラクロロエチレン (1000 µg/l)	586,259 (100%)	46,843 (80%)	3,711 (63%)	256 (44%)

注: 下段の()内の数字は回収率を示す。

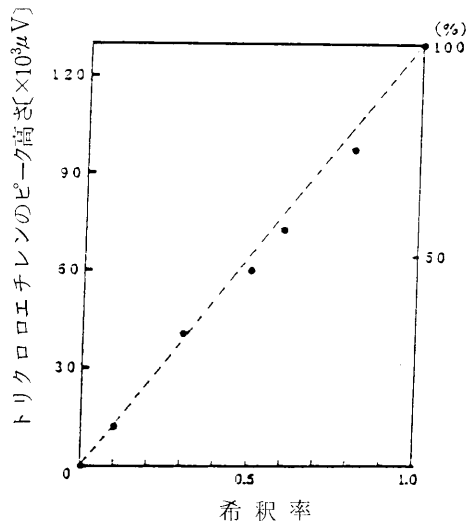
(2) バイアル内での希釈

1.1.1 一トリクロロエタン $100 \mu\text{g}/l$, トリクロロエチレン $500 \mu\text{g}/l$, 及びテトラクロロエチレン $200 \mu\text{g}/l$ のそれぞれの擬似試験溶液から容量 10ml のバイアルに一定量分取後, 精製水で希釈して 10ml としてヘッドスペース・GC法で分析を行いピーク高さとの関係について調べた。その結果を図 10 に示す。

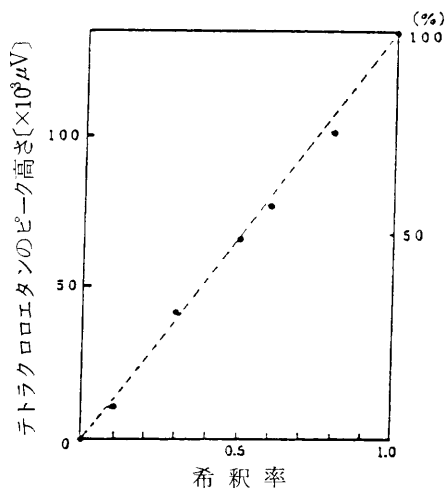
この結果より, ピーク高さが希釈率に比例していることから, バイアル内での試料の希釈が10倍まで可能であることがわかった。



a. 1,1,1-トリクロロエタンの希釈率とピーク高さ



b. トリクロロエチレンの希釈率とピーク高さ



c. テトラクロロエチレンの希釈率とピーク高さ

図10 ヘッドスペース・GC法における希釈率とピーク高さ

(3) GC注入量の減少による希釈

試料が高濃度である場合、バイアルのヘッドスペース部分からの気相採取量を減らすことによって対応することが可能であると考えられる。

そこで、トリクロロエチレン $500 \mu\text{g}/l$ 、及びテトラクロロエチレン $200 \mu\text{g}/l$ のそれぞれの擬似試験溶液から試料 10ml ずつバイアルに取り、前処理した後、ヘッドスペース部分から気相 $200\sim 10 \mu l$ を採取しGC分析を行い、GC注入割合とピーク高さとの関係を調べた。その結果を図11に示す。

この結果より、試料気相のGC注入割合とピーク高さとは比例関係が成り立つことがわかった。従って、検量線の直線範囲を超える高濃度試料の場合でも、GC注入量を減らすことにより分析が可能であると考えられる。

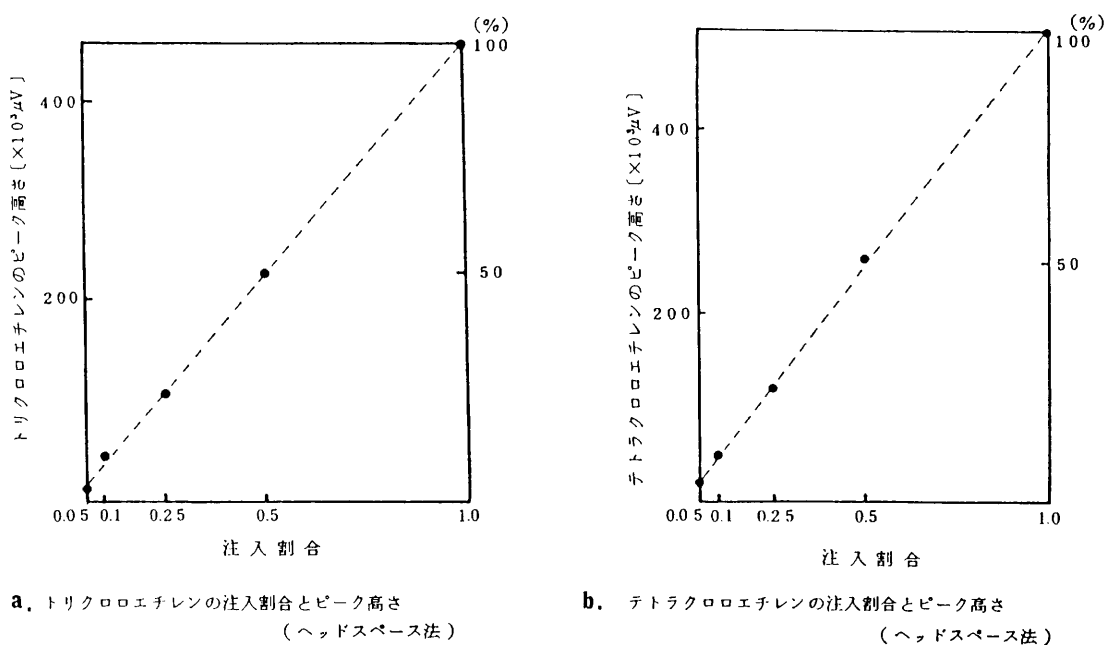


図11 気体用マイクロシリンジによる希釈率とピーク高さ

3.4.6 共存物質による影響

ヘッドスペース・GC法における重油の影響について検討した。

トリクロロエチレン $500 \mu\text{g}/l$ 、及びテトラクロロエチレン $100 \mu\text{g}/l$ の擬似試験溶液をバイアルにとり、重油を $0\sim 10 \mu l$ 添加してヘッドスペース・GC法により分析を行い回収率を調べた。その結果を表8に示す。

この結果より、水質汚濁防止法のn-ヘキサン抽出物質(鉱物油類)の基準直 $5 \text{mg}/l$ 程度の重油が存在しても分析値にはほとんど影響を及ぼさないものの、重油濃度が $80 \text{mg}/l$ を超えるとテトラクロロエチレンの回収率は顕著な減少を示した。

表8 重油添加によるヘッドスペース・GC法の回収率試験結果

単位：回収率%

試料水中の 重油添加濃度	トリクロロエチレン (500 $\mu\text{g}/l$)	テトラクロロエチレン (100 $\mu\text{g}/l$)
0 mg/l	100 (89,000)	100 (78,000)
84 mg/l	94 (84,000)	87 (68,000)
814 mg/l	92 (81,000)	60 (46,000)
835 mg/l	86 (76,000)	49 (38,000)

注：下段（ ）内の数字はピーク高さ (μV) を示す。

4. まとめ

以上のn-ヘキサン抽出・GC法とヘッドスペース・GC法について比較検討した結果をまとめて以下に示す。

(1) 検量線

n-ヘキサン抽出・GC法は、検量線の直線範囲の上限値がヘッドスペース・GC法に比べ約100倍高い。従って、n-ヘキサン抽出・GC法は高濃度試料の分析に適している。

(2) 再現性

n-ヘキサン抽出・GC法の変動係数は0～1.5%とヘッドスペース・GC法の変動係数5.0～5.5%に比べて良好な再現性が得られた。

(3) 回収率

トリクロロエチレン等3物質の回収率はn-ヘキサン抽出・GC法では89～102%、ヘッドスペース・GC法では92～97%と両者とも良好な回収率が得られた。

(4) 高濃度試料への対応

n-ヘキサン抽出・GC法ではかなり高濃度まで検量線の直線性があるためほとんど希釈を必要としないのに比べて、ヘッドスペース・GC法では検量線の直線性が狭いため希釈を要する。希釈方法としては、バイアル内での希釈とガス体用シリンジによる希釈が可能であり、それぞれ10倍及び20倍まで希釈できる。

(5) 共存物質（重油）による影響

n-ヘキサン抽出・GC法及びヘッドスペース・GC法とも水質汚濁防止法で規定されているn-ヘキサン抽出物質（鉱物油類）の基準5 mg/l 程度重油が存在してもほとんど影響しないものの、ヘッドスペース・GC法では80 mg/l を超える重油が存在するとテトラクロロエチレンで特に顕著な回収率の減少が見られた。

(6) 操作性

n-ヘキサン抽出・GC法の操作は比較的簡易であるが、ヘッドスペース・GC法は煩雑なため熟練を要する。

n-ヘキサン抽出・GC法では、カラムおよびECD検出器の汚染が懸念されたものの、GC使用前後にカラムエージングを十分に行えば問題なく使用できる。

一方、ヘッドスペース・GC法では、ガス体用シリンジ内に水蒸気が混入してGC分析を妨害したり、高濃度試料を分析した際ガス体用シリンジがトリクロロエチレン等に汚染されてブランク値が高く検出されたり、さらにはトリクロロエチレン等によって汚染されている室内空気がバイアル内に混入するなどの問題がある。

以上の検討結果より、工場排水中の低沸点有機塩素化合物の分析方法としてはn-ヘキサン抽出・GC法がヘッドスペース・GC法に比べ適していると思われる。

7 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，昭和58年8月
- (2) 厚生省環境衛生局水道環境部長通知，昭和59年2月18日付け，環水第15号
- (3) 環境庁水質保全局長通知，昭和59年8月22日付け，環水管第127号及び管水規148号
- (4) 丹保憲仁：水道とトリハロメタン
- (5) 水質分析方法検討調査（地下水汚染物質分析法検討調査），昭和59年度環境庁委託業務結果報告書，昭和60年3月