

ノート

## 飲料水中のビニルクロライドを含む ハロゲン系揮発性有機化合物の一斉分析法

森 康則, 小川正彦<sup>1)</sup>, 橋爪 清<sup>2)</sup>, 吉村英基, 前田 明,  
長谷川圭司<sup>3)</sup>, 志村恭子

### Simultaneous Determination of Halide Volatile Organic Compounds including Vinyl Chloride in Drinking Water

Yasunori MORI, Masahiko OGAWA, Kiyoshi HASHIZUME, Hideki YOSHIMURA,  
Akira MAEDA, Keishi HASEGAWA, and Kyoko SHIMURA

飲料水中のビニルクロライドを含むハロゲン系揮発性有機化合物の一斉分析法を検討した。ビニルクロライドは、主な地下水汚染物質であるテトラクロロエチレンやトリクロロエチレンの分解生成物であり、水道法の要検討項目に分類されている。ヘッドスペース-GC/MS 法を用いて検討した結果、水質基準項目、水質管理目標設定項目に規定されるハロゲン系揮発性有機化合物 13 物質とビニルクロライドを一斉分析できる測定条件を決定した。また、試料保存の pH 条件および温度条件の違いによるビニルクロライドの保存性を比較した結果、これらの条件の違いによる差は認められなかった。

キーワード：ビニルクロライド，揮発性有機化合物，飲料水，地下水汚染

#### はじめに

金属部品の脱脂洗浄剤やドライクリーニングの溶剤として使用されているテトラクロロエチレン(PCE)やトリクロロエチレン(TCE)といった揮発性有機化合物(VOCs)は代表的な地下水汚染物質であり<sup>1)</sup>、三重県内でも VOCs による地下水汚染が確認されている<sup>2)</sup>。

地下に浸透し、土壤に吸着した PCE や TCE は、地中の微生物によって還元され、塩素が一個ずつ水素に置換されて、PCE, TCE, ジクロロエチレン(DCE), ビニルクロライド (VC, 塩化ビニル, クロロエチレン) と分解されることが明らかになっている (図 1)<sup>3)</sup>。VC は、PCE や TCE に比べて毒性が極めて高く、ほ乳類に対

しては、変異原性を示し、発ガン性が認められるとの報告もある<sup>3)</sup>。

しかしながら VC は、水道法における水質基準項目、水質管理目標設定項目に準ずる法的規制のない「要検討項目」(目標値 0.002mg/L) に分類され、現在も試験法が定められていない<sup>4)5)</sup>。今後の衛生行政における適切な対応のために、知見が収集されることが必要である。

本報では、実用上の利便性をふまえて、飲料水中の VC と、PCE, TCE, DCE 等水質基準項目、水質管理目標設定項目として分類されているハロゲン系揮発性有機化合物の一斉分析法を検討し、良好な結果を得たので報告する。

1) 三重県環境森林部 2) 財団法人 三重県環境保全事業団 3) 三重県農水商工部

## 実験方法

### 1. 主な試薬

VOCs 標準試験溶液：和光純薬工業(株)製 VOCs 標準溶液（25 種揮発性有機化合物混合標準 1.0mg/mL）と和光純薬工業(株)製塩化ビニル標準溶液（2.0mg/mL）を用いた。

その他の試薬：メタノールは和光純薬工業(株)製インフィニティピュアを、塩化ナトリウムは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用いた。

ゼロ水：蒸留水を N<sub>2</sub> ガスにより一晩曝気したものをを用いた。

添加回収実験用希釈水：添加回収実験に用いる希釈水は、水道原水の性質に近い自然状態の陸水が望ましいため、三重県内湊谷の河川上流部から採水し、これを N<sub>2</sub> ガスにより一晩曝気したものをを用いた。

### 2. 測定条件

ガスクロマトグラフ/質量分析計：(株)島津製作所製 GC-17A/QP5050

ヘッドスペースサンプラー：Perkin ElmerHS-40

キャピラリーカラム：アジレント・テクノロジー(株)社製 J&W GS-GASPRO 0.32mm φ × 60m

カラム槽温度：40°C(2min)→15°C/min→130°C→10°C/min→260°C(5min)

サンプル温度：60°C

保温時間：30min

試料注入時間：0.20min

キャリアガス：He(120kPa 定圧)

イオン化電圧：EI (70eV)

イオン加速電圧：1.90kV

インターフェース温度：260°C

注入口（気化室）温度：30°C

### 3. 添加回収実験溶液の調製方法

VC を含む各 VOCs が 0.002mg/L となるよう

に添加回収実験用希釈水で希釈し、塩化ナトリウムを 3.00g 入れた 20mL バイアルにこれを 10mL 入れた。直ちに密栓し、振とうして塩化ナトリウムを溶解させた。これを添加回収実験用の GC/MS-SIM 用試験溶液とした。

### 4. VC 保存性検討実験溶液の調製方法

VC を含む各 VOCs が 0.002mg/L となるようにゼロ水で希釈し、試験溶液を調製した後、125mL ねじロビン（テフロンパッキン付き）に気泡が入らないよう泡を立てずに充填し、満水として密栓した。これを、氷冷（約 0°C）、冷蔵（約 5°C）、室温（約 20°C）の 3 種類の温度条件で保存した。

また、塩酸を適量用いて、VC を含む各 VOCs を 0.002mg/L、pH を約 2 とした試験溶液を調製し、これを氷冷保存した。

保存開始直後、1 日後、3 日後、5 日後、7 日後、14 日後、21 日後のそれぞれの試料を VC 保存性検討実験用の GC/MS-SIM 用試験溶液とした。

## 結果および考察

### 1. 分析法の検討

#### 1) GC/MS-SIM 条件の検討

VC とともに、水質基準項目、水質管理目標設定項目に規定されている関連項目も同時に分析できる実用性を重視し、決定した分析条件で検量線を作成し、相関係数、検出限界等を求めた。その結果を表 1 に示す。相関係数は 0.9998-1.0000 となり、非常に良好な直線性を示した。また、いずれの項目についても基準値等よりも 1~4 桁下まで検出できる感度を有し、十分実用に耐えうるものと考えられる。0.02mg/L の混合標準溶液を注入したときのガスクロマトグラムを図 2 に示す。

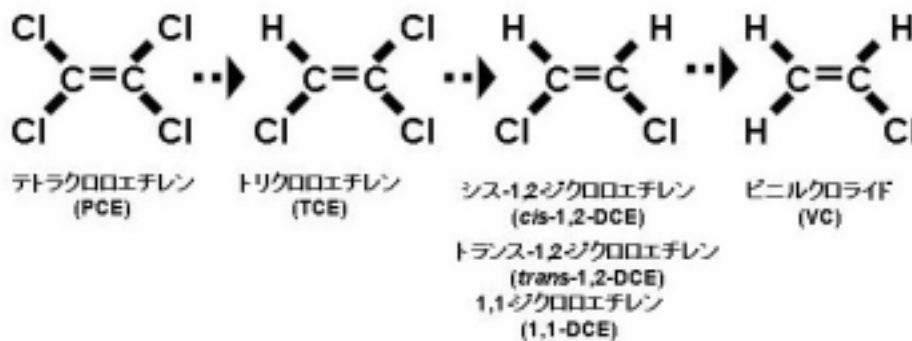


図 1 嫌気的条件下における還元的な脱塩素反応によるテトラクロロエチレンの分解過程。ジクロロエチレンはシス-1,2-ジクロロエチレンの化学構造のみ記載した。

表1 ハロゲン系揮発性有機化合物の保持時間, 相関係数, モニターイオン等

物質名	保持時間 (min.)	濃度範囲 (mg/L)	相関係数 <sup>(1)</sup>	m/z		検出限界 (mg/L)	基準値等 <sup>(2)</sup> (mg/L)
				定量用 質量数	確認用 質量数		
ビニルクロライド	9.13	0.0002 - 0.01	1.0000	62	64	0.00005	0.002
1,1-ジクロロエチレン	11.80	0.0002 - 0.01	1.0000	61	96	0.00005	0.02
ジクロロメタン	12.62	0.0002 - 0.01	1.0000	84	49	0.0002	0.02
トランス-1,2-ジクロロエチレン	12.84	0.0002 - 0.01	1.0000	61	96	0.0001	0.04
シス-1,2-ジクロロエチレン	14.33	0.0002 - 0.01	1.0000	61	96	0.0001	0.04
クロロホルム	14.47	0.0002 - 0.01	0.9999	83	85	0.0001	0.06
四塩化炭素	14.94	0.0002 - 0.01	0.9999	117	119	0.0002	0.002
トリクロロエチレン	15.75	0.0002 - 0.01	0.9999	130	95	0.00003	0.03
1,1,1-トリクロロエタン	16.53	0.0002 - 0.01	1.0000	97	99	0.00005	0.3
ブロモジクロロメタン	16.65	0.0002 - 0.01	1.0000	83	85	0.0001	0.03
ベンゼン	17.67	0.0002 - 0.01	1.0000	51	77	0.0001	0.01
テトラクロロエチレン	17.85	0.0002 - 0.01	0.9999	166	129	0.00008	0.01
ジブロモクロロメタン	18.84	0.0002 - 0.01	0.9998	129	127	0.0004	0.1
ブromoホルム	21.08	0.002 - 0.01	1.0000	173	171	0.001	0.09

1 検量線は3点検量(ブromoホルムについては, 2点検量)により作成した。

2 トランス-1,2-ジクロロエチレン, 1,1,1-トリクロロエタンは水質管理目標設定項目の目標値, ビニルクロライドは要検討項目の指針値, それ以外の項目は水道基準項目の基準値を記載した。

## 2) 添加回収実験

添加回収実験用の GC/MS-SIM 用試験溶液を用いて, 添加回収率を求めた結果を表2に示す。VCの回収率は98.4%, その他の項目についても, 89.0~108%と非常に良好であった。また, VC

の変動係数は6.3%, その他の項目についても3.6~13.0%と, 良好であった。これらの結果から, 水道原水のように溶存成分を含有した検体についても, 実用化可能な精度を確保したと考えられる。

表2 ハロゲン系揮発性有機化合物の  
添加回収率ならびに変動係数 (n=5)

物質名	回収率 (%)	CV (%)
ビニルクロライド	98.4	6.3
1,1-ジクロロエチレン	98.9	5.7
ジクロロメタン	89.0	8.1
トランス-1,2-ジクロロエチレン	99.9	6.6
シス-1,2-ジクロロエチレン	97.1	4.2
クロロホルム	99.5	5.3
四塩化炭素	98.8	6.6
トリクロロエチレン	108	5.5
1,1,1-トリクロロエタン	98.4	5.8
ブロモジクロロメタン	97.3	3.6
ベンゼン	102	7.1
テトラクロロエチレン	98.0	8.5
ジブロモクロロメタン	93.1	7.9
ブromoホルム	98.9	13.0

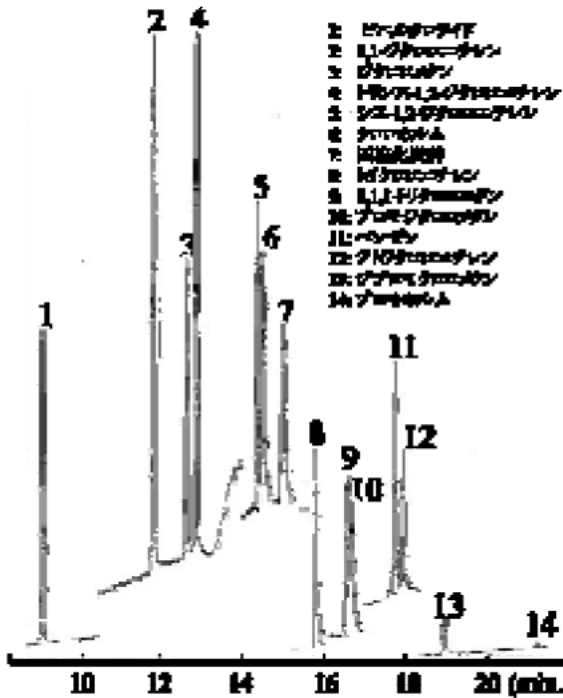


図 2 ビニルクロライドを含む揮発性有機化合物混合標準溶液 (0.002mg/L) のガスクロマトグラム

## 2. 試料保存性の検討

### 1) pH 条件による VC の保存性の違い

トリハロメタン類はアルカリ性側に移行するに従って生成量が多くなる傾向があるため、試料の採取の際に塩酸で固定する方法がある<sup>5)</sup>。このことに関連して、VC の pH 条件による保存性の違いを確認する実験を行った。

その結果を図 3 に示す。経過日数後の VC 濃度を希釈調製時の VC 濃度で割った値を VC 減少率とする。保存開始から 21 日経過した後の VC 減少率は、酸固定した場合が 0.90、酸固定がない場合が 1.00 であった。酸固定の有無に関わらず VC はよく保存されており、pH 条件の差による保存性の差は認められなかった。

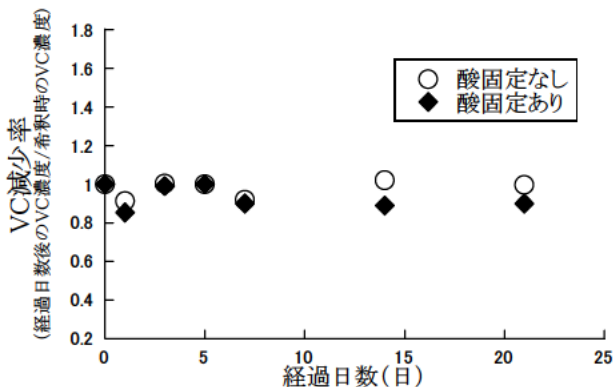


図 3 酸固定の有無による VC 保存性

### 2) 温度環境条件の違いによる VC 保存性の違い

VC は沸点が  $-13.37^{\circ}\text{C}$  と低く、蒸気圧が  $77.3\text{kPa}(580\text{mmHg})(-20^{\circ}\text{C})$  と他の VOCs に比べて非常に高いため<sup>6)</sup>、保存温度条件によっては VC の揮散が促進される可能性が考えられた。このため、VC の保存温度条件による保存性の違いを確認する実験を行った。

その結果を図 4 に示す。保存開始から 21 日経過した後の VC 減少率は、氷冷の場合が 0.93、冷蔵の場合が 0.98、室温の場合が 0.97 であった。いずれの温度条件においても、VC はよく保存されており、氷冷、冷蔵、室温の温度条件によって、保存性に差は認められなかった。

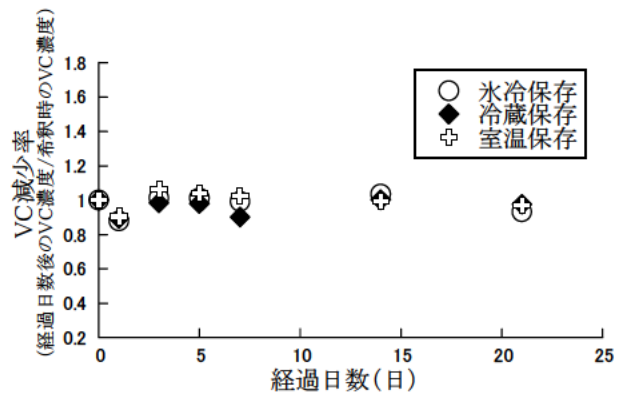


図 4 保存温度条件の違いによる VC 保存性

## まとめ

以上の結果ならびに考察により、次の知見を得た。

1. ヘッドスペース-GC/MS 法を用いて、VC を含むハロゲン系有機化合物を一斉分析できる手法を検討した。その結果、VC に加えて水質基準項目、水質管理目標設定項目に規定される VOCs13 物質を一斉分析できる測定条件を決定した。
2. 決定した測定条件を用いて検量線を作成したところ、良好な直線性を示し、実用に耐える十分な感度が得られた。
3. 河川水を用いて添加回収実験を行ったところ、いずれの項目についても良好な回収率が得られた。
4. 試料の pH 条件ならびに試料の保存温度条件の違いによる実験を行ったところ、それぞれの条件による VC 保存性の差は認められなかった。

## 文献

- 1) 環境庁水質保全局(1989)：昭和 63 年度地下水汚染実態調査結果。

- 2) 橋爪清, 富森聰子, 濱谷幸子, 尾邊俊之 (1996): 揮発性有機塩素化合物(VOC)による地下水汚染, (財)三重県環境保全事業団研究報告, 2(3), 7-16.
- 3) 張俗喆, 高見澤一裕(2000): PCE 分解微生物に関する研究の現状 (前編), 環境技術, 29, 642-649.
- 4) 水道水質管理Q & A [追補版] (2004), 全国給水衛生検査協会.
- 5) 上水試験方法(2001), 日本水道協会.
- 6) 化学物質ハザードデータ集(1997), 通商産業省基礎産業局化学品安全課.