

低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法の検討(第1報)

誌名	愛知県公害調査センター所報
著者	河崎, 忠雄 高梨, 俊治 本田, 富義 ほか2名,
巻/号	16号
掲載ページ	p. 70-76
発行年月	1988年

低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法の検討（第1報）

河崎 忠雄 高梨 俊治 本田 富義
水野 勝 吉田 宏

低分子量ハロゲン化炭化水素のうちの塩素化炭化水素を測定する際の試料の脱塩素処理及び溶媒抽出法とヘッドスペース法の分析影響要因について検討した。残留塩素はトリハロメタン類を生成し、塩素化炭化水素類の測定を妨害する恐れがあるので除去した方がよい。残留塩素を除去する際の pH 調整はりん酸原液を使用することで試料の希釈効果を防ぐことができる。ヘッドスペース法では試料の塩濃度によりデータが変動することがある。

1 はじめに

アメリカのシリコンバレーにおける地下水汚染問題を契機として¹⁾、日本でもトリクロロエチレン等による地下水汚染の実態がいくつかの自治体で調査され、その汚染状況が明らかとされた。

環境庁は昭和57、58年と全国レベルによる地下水汚染実態調査²⁾³⁾を実施し、その汚染が深刻な状況にあることを認識した。

このような汚染の広がり、厚生省は「水道におけ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-トリクロロエタン対策について」の通達⁴⁾でトリクロロエチレン等の暫定的な水質基準を定め、通商産業省は「トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンの生産、貯蔵等について」において⁵⁾汚染物質の地下水への漏出防止のための点検、処置の実施の要請を行った。

塩素化炭化水素類（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（以下M C, TCE, PCEと言う））の分析については、JIS K 0125 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法⁶⁾が昭和62年2月に制定され、現在では当分析法により用・排水の分析が行われている。本分析法には第一法として溶媒抽出・ガスクロマトグラフ法（以下溶媒抽出法と言う）、第二法としてヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法（以下ヘッドスペース法と言う）が併記されている。これらの分析法の比較検討を行い分析法間によるデータ特性の違い、その他低分子量ハロゲン化炭化水素の測定法について若干の知見を得たのでここに報告する。

2 分析法

2・1 装置及び測定条件

装置

ガスクロマトグラフ：島津 GC-7AG (ECD)

データ処理装置：島津 C-R 2AX

測定条件

カラム：20%シリコンDC-550 Uniport
HP (3.0m×2.6mm i. d.)

20%シリコンDC-200 Uniport
HP (3.0m×2.6mm i. d.)

温度：カラム60~70℃, 注入口200℃,
検出器 200℃

キャリアガス：N₂ (60ml/min)

2・2 分析法の概略

Fig. 1 に溶媒抽出法とヘッドスペース法のフローシートの一例を示した。これらの分析法では、目的物質を抽出した液相を測定試料にする点と、気液平衡に達した気相を測定試料とする点において分析法間に質的な相違が存在する。

溶媒抽出法は高沸点抽出物質による測定の長時間化、ECDの汚れ易さ、ヘッドスペース法はガスタイトシリリングにおける前試料の残存性、室内空気汚染によるバイアル内汚染、高濃度試料測定時の希釈操作における煩雑性等の問題⁷⁾が指摘されている。また、定量範囲も Table 1 に示したように両分析法にかなりの差があり分析法間のデータの違いも危惧される。

本報では J I S に記載されている試料の脱塩素処理、溶媒抽出法とヘッドスペース法における分析影響要因等についての検討を行った。

Solvent extraction method Head space method

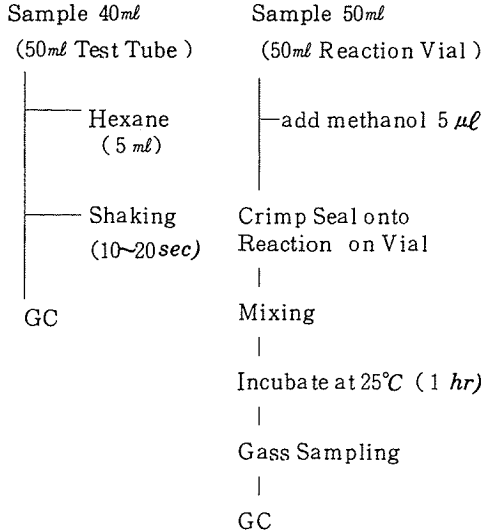


Fig.1 Flowsheet of the determination of chlorinated hydrocarbons

3 結果及び考察

3・1 試料中の残留塩素について

3・1・1 残留塩素の存在によるトリハロメタン類の生成

JIS K 0125 によると試料中に残留塩素が存在するとトリハロメタン類が徐々に生成する。実試料におけるトリハロメタン類の生成とMC, TCE, PCEの測定に及ぼす影響を検討するため、河川水、製紙排水、メッキ排水にMC, TCE, PCE, 残留塩素を各50, 250, 100, 5000 ppbとなるよう添加し10°C, 20°C, 40°Cで保存してその経時変化をみた。その結果はFig. 2に示したとおりである。クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンの生成が河川水、

Table I Comparison of limit of detection

	Solvent extraction method (5 μl injection)		Head space method (200 μl injection)	
	JIS	Aichi P.	JIS	Aichi P.
MC	2~40	1	0.2~2	0.1
TCE	8~150	2.25	1~10	0.5
PCE	2~40	1	0.4~4	0.1

(unit: μg/l)

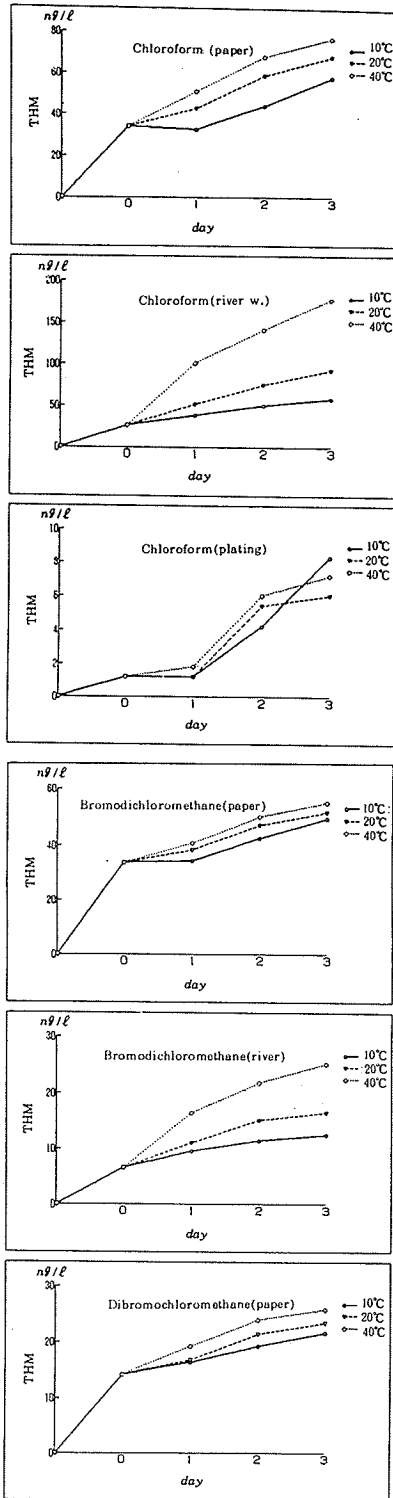


Fig.2 Effect of chlorination time and temperature on the THM formation

製紙排水に顕著に認められ、その生成は保存温度が高い程著しかった。これらトリハロメタン類は保持時間がMC, TCE, PCEと異なるがクロロホルムと1, 1, 1-トリクロロエタンは保持時間が近似するため、クロロホルムの増加は低濃度の1, 1, 1-トリクロロエタンを測定する際の妨害となる。従って、クロロホルム等のトリハロメタンの増加を防ぐため試料中の残留塩素は除去することが望ましいと考えられた。

3・1・2 脱塩素処理時におけるりん酸の添加

JIS K 0125 においては、残留塩素が試料中に存在する場合は、りん酸(1+10)を加えてpH 2以下にし、残留塩素1mg当たり亜硫酸ナトリウム溶液(0.5 w/v%)を0.4 mlの割合で添加し残留塩素を除去することとしている。そこで、無作為に採取した20件の工場排水について試料100 mlのpHを2以下にするためのりん酸添加量を計測し、その結果の度数分布をFig. 3に示した。

計測した試料のpHは4.4~7.0で、試料のpHを2以下にするために要したりん酸量は最大8.1 ml, 平均5.84 mlであった。蒸留水のpHを2以下にするために要するりん酸量は約3 mlで、工場排水試料はpH緩衝能を持つものが多いためこのような結果が得られたものと考えられた。従って、工場排水の脱塩素処理におけるpH調整には、試料希釈効果を与えるような低濃度酸を使用するのではなく、りん酸原液1 ml(りん酸(1+10)溶液11 ml相当)を添加する方が希釈効果がなく適当と考えられた。

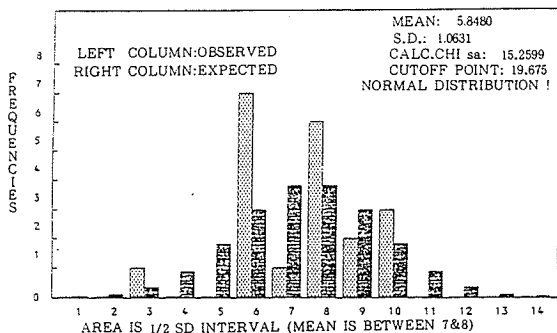


Fig. 3 Frequency distribution pattern of volume of phosphoric acid to adjust sample pH 2

3・2 溶媒抽出法とヘッドスペース法における分影響要因

3・2・1 試料の保存に与える影響要因

低分子量のハロゲン化炭化水素試験における試料の取扱いについては、これらの物質はその物性が示すように揮散しやすいので、試料採取後の保存にも注意を払う必要がある。JIS K 0125においても、直ちに測定が行えない場合には0~10°Cの暗所に保存し、できるだけ速やかに試験することとされているため、保存時間、温度等の測定に及ぼす影響について検討した。

蒸留水、食塩水(4%), 脱塩素処理水(蒸留水100 mlにつきりん酸1 mlと亜硫酸ナトリウム0.5 g 添加)にMC, TCE, PCEを各2, 10, 4 ppbになるよう添加し、10°C, 20°C, 40°Cで保存してその経時変化を溶媒抽出法とヘッドスペース法とにより測定した。各温度における試料の経時変化をFig. 4に示した。

溶媒抽出法ではMCはりん酸添加試料がもっとも濃度変化が小さく、温度では20°Cにおける変動が最も小さかった。TCEは20°Cにおける変動が最も小さく試料間による測定値の変動も小さい。PCEでは、10°Cにおいて試料間変化が若干見られるが各試料毎の経時変化は最も小さかった。経時変化の大きさは、MC > TCE > PCEの順に見られ、経時変化の最も大きいMCから判断して、保存温度は検液の性状による変動が小さい20°Cにすることが望ましいと考えられた。

ヘッドスペース法では塩濃度の高い試料は塩析効果により少し高い測定値を示した。経時変化の大きさはPCE > TCE > MCと沸点の大きい順に見られたが、これはヘッドスペース法の繰り返し精度にも一部起因するものと考えられた。

温度と経過日数を要素とした2元配置法で両者の要因による影響の有無を解析すると以下の結果が得られた。

溶媒抽出法においては3種類のいずれの試料についてもMC, TCE, PCEのハロゲン化炭化水素の測定に温度、経過日数ともに有意な影響を与えることはなかった。ヘッドスペース法においては3種類のいずれの試料についても経過日数が有意な影響を与えたが、先にも述べたようにこの原因はヘッドスペース法の繰り返し精度によるものと考えられた。

3・2・2 分析法間に与える影響因子

溶媒抽出法とヘッドスペース法のデータ比較を明確にするため、3・2・1で行った各塩素化炭化水素の

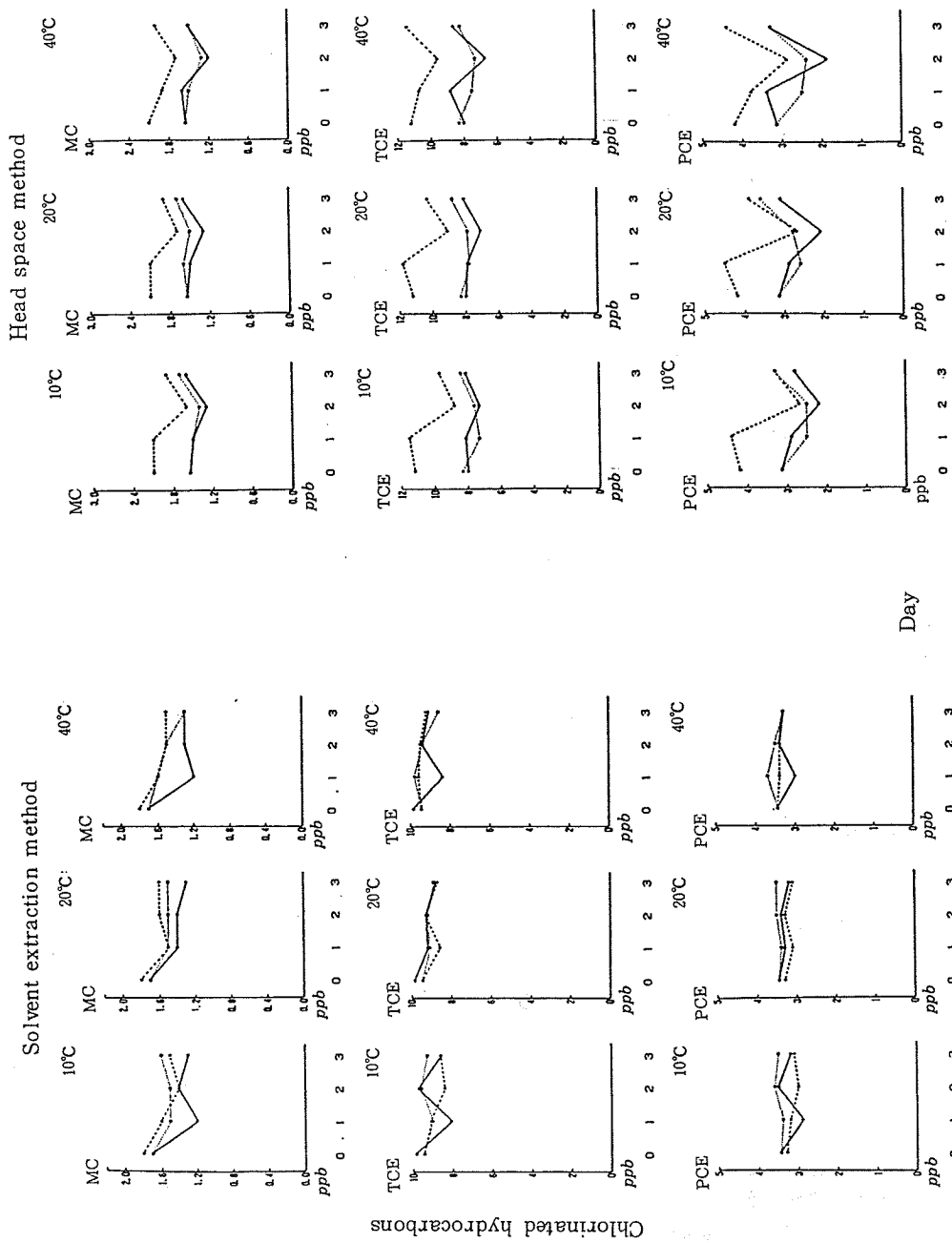


Fig.4 The time course of chlorinated hydrocarbons in Solvent extraction method and Head space method
 ○—○ Distilled water, ···· 4%NaCl, ○···○ Dechlorine treatment water

MC

	1	2	3	4	5	6
1						
2		NS	S	S	NS	NS
3			NS	S	NS	NS
4				S	NS	NS
5					S	S
6						NS

TCE

	1	2	3	4	5	6
1						
2		S	NS	S	NS	S
3			S	S	S	NS
4				S	NS	S
5					S	S
6						S

PCE

	1	2	3	4	5	6
1						
2		S	NS	NS	S	S
3			S	S	S	NS
4				S	S	S
5				NS	S	S
6						S

- 1 Distilled water (Solvent extraction method)
 2 " (Head space method)
 3 4%NaCl solution (Solvent extraction method)
 4 " (Head space method)
 5 Dechlorine treatment water (Solvent extraction method)
 6 " (Head space method)

Fig. 5 Comparison of means in each sample and method

S: Significant (significant level: 0.05)
 NS: Negative significant

溶媒抽出法もしくはヘッドスペース法の試料別データを母集団としてMC, TCE, PCEの平均値の差の検定 (n=10) を行ったところ Fig. 5 のような結果が得られた。

この結果より, MCにおいては食塩水を試料としたヘッドスペース法では他の分析法及び試料との間で平均値に有意な差が認められた。

TCEにおいては溶媒抽出法間では試料の違いによっても平均値に差は認められなかった。食塩水を試料としたヘッドスペース法ではMCと同様の分析法及び試料との間で平均値に有意な差が認められた。

PCEでは規則だって有意差がないと認められる事はなく, 分析条件, 試料の性状によって測定値に差異が生じる可能性が示唆された。

Fig. 6 に実試料 (地下水) における溶媒抽出法とヘッドスペース法における測定値の比較例を示した。本試料は試料間の塩濃度が殆ど変わらなかったため, 非常に高い相関が認められた。

3・3 溶媒抽出法における測定溶媒の検討

溶媒抽出法では抽出溶媒にはヘキサン又はペンタンを用いる。そこで, 市販の溶媒の20%シリコンDC-550及び20%シリコンDC-200でのクロマトグラムの一例をFig. 7に示した。溶媒のロット及び保存状態によっても異なるが本例では n=300, 水質分析用のヘキサンは少なくとも3種類の塩素化炭化水素類の測定には支障がないものと判断された。

現実的には, これらのヘキサンも保存の際の室内汚染等で汚れる場合があるので, 使用の際に汚染の有無を確認することが必要である。

4 ま と め

塩素化炭化水素類の測定における試料の脱塩素処理, 溶媒抽出法とヘッドスペース法における分析影響要因等を検討し以下の結果を得た。

1. 残留塩素を有する試料はトリハロメタン類の生成を防ぐよう残留塩素を除去することが望ましい。
2. 残留塩素を除去する際の pH 調整には, りん酸 (1+10) を使用すると希釈効果を生ずることがあるためりん酸原液を使用する。
3. ヘッドスペース法では試料の塩濃度によりデータが変動することがある。

本報告をまとめるに際して, 貴重な御助言及び御協力を頂いた愛知県環境部水質保全課の諸氏に深謝致します。

文 献

- 1) 上坂政章: シリコン・バレーにおける地下水汚染対策, 公害と対策, 22, 337-343 (1986)
- 2) 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
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課: 昭和58年度地下水汚染実態調査結果, 昭和59年8月
- 4) 厚生省環境衛生局水道環境部長通知, 昭和59年2月18付け, 環水第15号
- 5) 通商産業省立地公害局長通知 昭和59年2月20付け, 59立局第46号
- 6) 日本規格協会: JIS K 0125 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法 (1987)
- 7) 川崎市: 昭和59年度環境庁委託業務結果報告書水

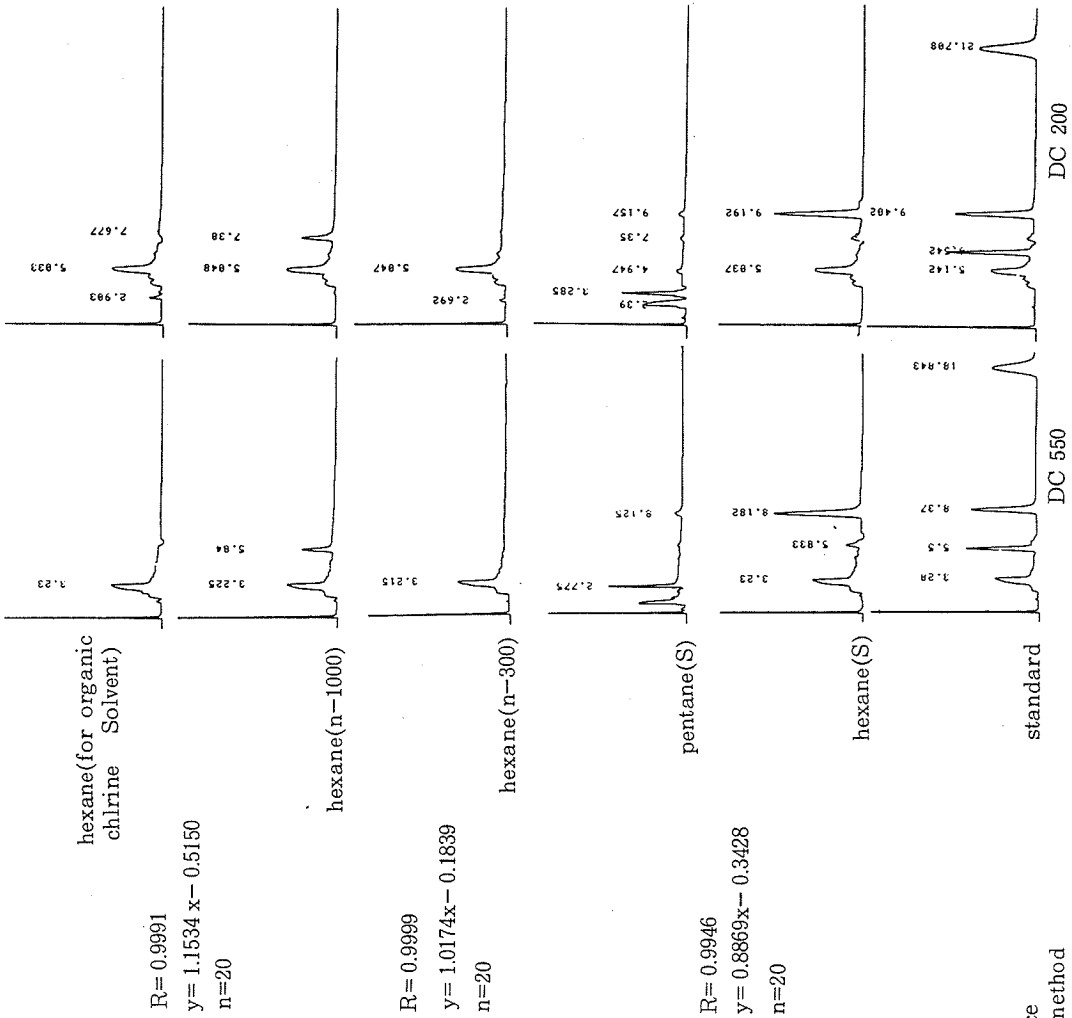


Fig. 7 Chromatograms of extractive solvents

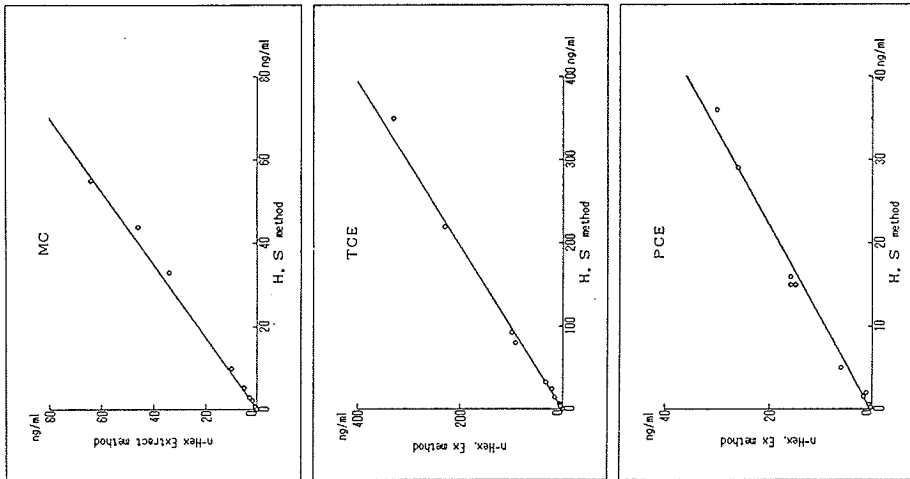


Fig. 6 Relationship between Head space method and Solvent extraction method

質分析方法検討調査（地下水汚染物質分析法検討調査）

- 8) 梶野勝司, 芦谷和芳: 水中のトリハロメタンの分析方法, 用水と排水, 23, 939 - 947 (1981)

Investigation of testing method for low molecular weight halogenated hydrocarbons (1)

Tadao KAWASAKI, Toshiharu
TAKANASHI, Hisayoshi HONDA,
Masaru MIZUNO and Hiromu YOSHIDA

Problem on dechlorine treatment and factors of influence between Solvent extraction method and Head space method in chlorinated

hydrocarbons analysis by testing method for low molecular weight halogenated hydrocarbons was investigated. Residual chlorine shall be removed because of informing trihalomethanes and making inhibition in measuring chlorinated hydrocarbons. pH in removing residual chlorine should be adjusted by crude phosphoric acid to prevent dilution. Salinity of sample affects measure of chlorinated hydrocarbons by Head space method.

Key words: chlorinated hydrocarbons, Solvent extraction method, Head space method