

ワイドボアキャピラリーガスクロマトグラフによる 大気中ハロゲン化炭化水素の測定について

Determination of Halogenated Hydrocarbons in the Ambient Air
by Widebore-capillary Column GC

藤川 勇 久保正弘 西川 恵
Isamu FUJIKAWA Masahiro KUBO Megumi NISHIKAWA

大気中の5種類の低分子量ハロゲン化炭化水素を常温濃縮及び液体酸素濃縮を組み合わせた2段階濃縮法により、直接ワイドボアキャピラリーガスクロマトグラフに導き分析する方法を検討した。キャピラリーカラムは、SPB-5及びDB-624を用い等温分析を試み、バックドカラムと比較した結果、両者ともバックドカラムより分離能が格段に良かったが、SPB-5ではトリクロロエチレンの付近に測定対象物質と重なるピークがあり、DB-624では環境大気試料を分析した場合にクロロホルムと1,1,1-トリクロロエタンとの間に測定対象物質と重なるピークがあり、更に検討する必要があると考えられた。この方法を用いて高松市の環境大気試料を分析した結果トリクロロエチレンが比較的低い値で、テトラクロロエチレンが比較的高い値であった以外は、例年の測定結果と同程度であった。

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ハロゲン化合物は、肝臓、腎臓に対する影響が知られているほか、近年、動物実験により、発ガン性、変異原性などが認められ、わが国の肺ガン罹患率が増加しつつあることもあいまって問題となってきている。

これらの物質の環境大気中の測定方法としては、従来より、大気汚染物質測定法指針(昭和63年)¹⁾にあるように、比較的検出感度の高い四塩化炭素、テトラクロロエチレンにおいては、真空びんで採取し、また比較的感度の低いクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等については、Tenax-GCを充填した捕集管で大気を採取し、いずれにしてもシリコンDC-550などを用いたバックドカラムによるECD-GC分析の方法がとられてきていた。

本県においても、昭和60年度から昭和63年度までの間、これらの有機ハロゲン化合物のうち5物質についてバックドカラムを用いてのECD-GC分析を実施してきた^{2) 5)~8)}。

ただし、本県の場合、真空びんで採取後、カラムの前にTenax-GCを充填したTenax濃縮管を接続し、これに低濃度の成分を常温濃縮した後、ECD-GC分析を行ない、これらの5物質を同時に分析してきた。

しかし、このバックドカラムによるGC分析は、試料

の導入などの操作が簡便で扱い易い反面、分離能が悪い欠点がある。

そこで近年、これらの物質の測定法として、分離能において画期的に優れたキャピラリーカラムを用いたGCによる分析方法が普及してきている⁹⁾。

しかし、液体試料と異なり、キャピラリーカラムに大気中の低濃度のこれらの物質を導入するためには、スプリットレス法、オンカラム法などを用いた全量濃縮-導入が必要で³⁾、またGCの直前で液体酸素などで試料を再濃縮するコールドトラップ法など、試料の注入および濃縮に特殊な工夫が必要となってくる⁹⁾。

キャピラリーカラムにガス体試料を導入する方法として、仲山⁴⁾らによるカラム恒温槽内での液体酸素によるカラム一部冷却法、藤田¹⁰⁾らによる分析カラムの先端部分に炭酸ガスなどの冷媒を吹き付ける方法、大野³⁾による吸着材(C-22, Tenax-TA)および液体酸素濃縮管を用いてカラム系外で2段階濃縮する方法等の報告がある。

筆者らは、大野の報告を参考とし、比較的操作性の簡便なワイドボアキャピラリーカラムを用い、よく使われているTenax-GCを吸着材として常温濃縮し、次に、分析カラムの直前にステンレスU字細管を付けて液体酸素によりコールドトラップする濃縮を組み合わせたカラム系外2段階濃縮法により、ハロゲン化炭化水素5物質を同時に簡易に分析する方法を検討し、従来本県で実施してきたバックドカラムによる方法と比較し、若干の知見を得たので、以下報告する。

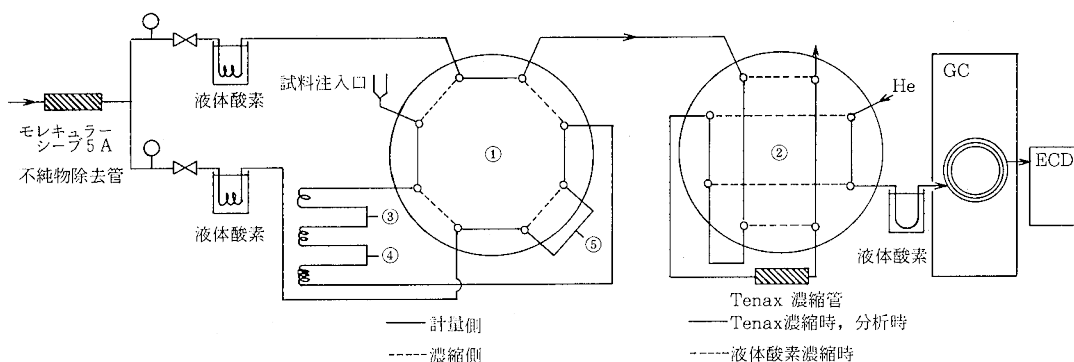


図1 試料濃縮、分析装置

分析方法

1 器具および装置

- (1) 真空びん：備島津製作所製悪臭分析用1ℓ真空びん環境大気試料の採取に使用。
- (2) 注射筒：トップ社製100mlガラス注射筒ルアーロックコックおよび注射針付。
- (3) 常温吸着管：Tenax-GCを0.2g充填した内径2mmのステンレス管にヒータを巻き、熱電対を取り付け、温度調節可能な加熱導入装置（島津VPC-3）に接続したもの。以下Tenax濃縮管という。
- (4) ステンレスU字細管：図1のように内径0.5mmのステンレス製パイプ8cmをU字型に曲げ、外部をアルミ箔で包んだもの。以下液体酸素濃縮管という。
- (5) 8方コック①：島津社製ステンレスバルブで、図1のように8角構造となっており、サンプル注入時と濃縮時でコックを切り替える。
- (6) 8方コック②：島津社製ステンレスバルブで、図1のように十字構造となっており、液体酸素濃縮時とTenax濃縮時、GC分析時でコックを切り替える。
- (7) 計量管：島津社製ステンレスパイプ計量管で5ml、10ml、20mlの容量のもの。これを図1のように直列に連結し、連結部にそれぞれ3方コックを取り付けたもので、コック③を開けば5ml、コック④を開けば15ml、コック⑤を開けば35mlのサンプルが濃縮できる。
- (8) エアヒーティングガン：白光社製電熱による高温熱風送風器 No.880 B型。
カラム直前の液体酸素濃縮管を-160℃から220℃まで2分間で昇温させる。
- (9) ガスクロマトグラフ装置：島津GC-9AM(ECD検出器付き)

2 試薬および標準物質

- (1) クロロホルム標準物質：和光水質試験用標準試薬 クロロホルム1mg/ml inメタノール
- (2) 1,1,1-トリクロロエタン標準物質：和光水質試験用標準試薬 1,1,1-トリクロロエタン1mg/ml, inメタノール
- (3) 四塩化炭素標準物質：和光水質試験用標準試薬, 四塩化炭素1mg/ml inメタノール
- (4) トリクロロエチレン標準物質：和光水質試験用標準試薬 トリクロロエチレン1mg/ml inメタノール
- (5) テトラクロロエチレン標準物質：和光水質試験用標準試薬 テトラクロロエチレン1mg/ml inメタノール
- (6) メタノール：和光試薬特級
- (7) 精製超高純度窒素ガス：超高純度窒素ガスをモレキュラーシープ5Aを充填した不純物除去管に通し、さらにTenax-GCを充填した不純物除去管を液体酸素で冷却した中を通過させたもの。

3 分析操作

- (1) シリコンDC-550バックドカラムGC分析
分析操作は、昭和60年度香川県公害研究センター所報第10号「大気中ハロゲン化炭化水素の測定について」¹⁾ および昭和63年度香川県公害研究センター所報第13号「大気中ハロゲン化炭化水素の測定について」(第2報)²⁾ に記述のあるとおりである。

GC分析条件は、表1のとおりである。

表1 図2、図5の分析条件

Column	: 20%DC-550 on Chromosorb W AW-DMCS60/80, 3m×3mm, Glass
Column Temp	: 70℃
Inj. Temp.	: 180℃
Detector Temp.	: 250℃
Carrier	: N ₂ 35ml
Detector	: ECD

調査結果及び考察

(2) SPB-5 ワイドポアキャピラリーカラムGC分析

精製したN₂ガスで良く洗浄した注射筒でガス試料を分取し、図1の試料注入口に接続し、8方コック①を計量側にし計量管内を通過させ、計量し、次に8方コック①を濃縮側に開き、試料ガスをTenax-GCに常温吸着させる(6分間)。

次に、8方コック②を液酸濃縮側に切り替え、液体酸素を満たしたジュワーびんで冷却しながらTenax濃縮管を加熱し、液体酸素濃縮管に試料を濃縮する(5分間)。

その後液体酸素濃縮管からジュワーびんど液体酸素を除き、エアークリーニングガンを用いて2分間加熱追い出し、GC分析を行う。

GC分析条件は、表2のとおりである。

GC分析のカラム温度は、クロマトグラムのベースの安定性及び分離能を重視し、昇温せず50°Cの定温とした。

(3) DB-624 ワイドポアキャピラリーカラムGC分析

分析操作は、(2)と同様である。

GC分析条件は、表3のとおりである。

(4) 環境大気試料の採取

島津製作所製悪臭分析用1ℓ真空びんをメタノールで十分洗浄し、乾燥後、メタノールに一昼夜浸しておいたテフロンコーティングのあるシリコンゴム栓を取り付ける。その後、真空びんをリボンヒーターで加熱しながら、10分間脱気し、つぎに室温に放置しながら、精製した超高純度窒素ガスを1.5 kg/cm²に加圧充填する。この操作を3回繰り返す、最後に真空びんをアルミ箔で遮光し、翌日現場へ運搬した。現場での試料採取は、真空びんにダイヤフラムポンプを接続し、約1ℓ/minで10分間吸引し、大気と置換した。

表2 図3、図6の分析条件

Column	: SPB-5 30m×0.53mm df1.5 μm
Column Temp.	: 50°C
Inj. Temp.	: 180°C
Detector Temp.	: 260°C
Carrier	: He 0.6 kg/cm ²
Make-up Gas	: N ₂ 30mlℓ
Purge Gas	: N ₂ 35mlℓ
Detector	: ECD

表3 図4、図7の分析条件

Column	: DB-624 30m×0.55mm df3 μm
Column Temp.	: 45°C
Inj. Temp.	: 180°C
Detector Temp.	: 250°C
Carrier	: He 0.6 kg/cm ²
Make-up Gas	: N ₂ 30mlℓ
Purge Gas	: N ₂ 35mlℓ
Detector	: ECD

1 シリコンDC-550 パックドカラムのクロマトグラム

平成元年3月にTenax-GC常温吸着-パックドカラムECD法によりガスクロマトグラフで分析した結果は、図2、図5のとおりとなった。

図2では、2,1,1,1-トリクロロエタンと3,四塩化炭素のピークに重なりが見られ、分離が悪く、ピークが全体にブロードとなっている。また、図5の環境大気試料のクロマトグラムでもピークの幅がブロードであり、ピークの数キャピラリーカラムに較べかなり少ない。

2 SPBワイドポアキャピラリーカラムのクロマトグラム

平成2年8月にTenax-GC常温吸着と液体酸素による濃縮を組み合わせてSPB-5 ワイドポアキャピラリーカラムに導入しガスクロマトグラフで分析した結果は、図3、図6のとおりとなった。

図3の標準物質のクロマトグラムによれば、標準物質の5物質のピークはそれぞれよく分離しており、ピークも鋭い。ピークの出現順位はパックドカラムの場合と同じであるが、このうち特に、2,1,1,1-トリクロロエタンと3,四塩化炭素のピークに重なりが見られず、非常に分離がよくなっている。

ただし、4,トリクロロエチレンのピークの直前に、UnknownのピークU1が出現している。このUnknownのピークU1は、図6の環境大気試料のクロマトグラフにも現れており、標準物質の時より、多く含まれている。

3 DB-624 ワイドポアキャピラリーカラムのクロマトグラム

平成2年9月に、Tenax-GC常温吸着と液体酸素による濃縮を組み合わせてDB-624 ワイドポアキャピラリーカラムに導入しガスクロマトグラフで分析した結果は、図4、図7のとおりとなった。

図4の標準物質のクロマトグラムによれば、標準物質

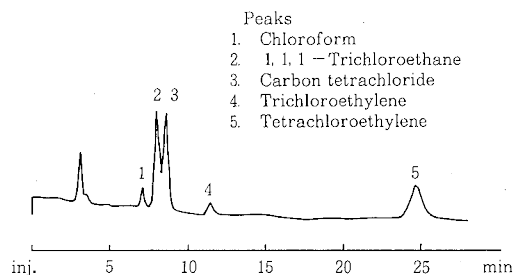


図2 ハロゲン化炭化水素標準ガスのクロマトグラム (シリコンDC-550 パックドカラム)

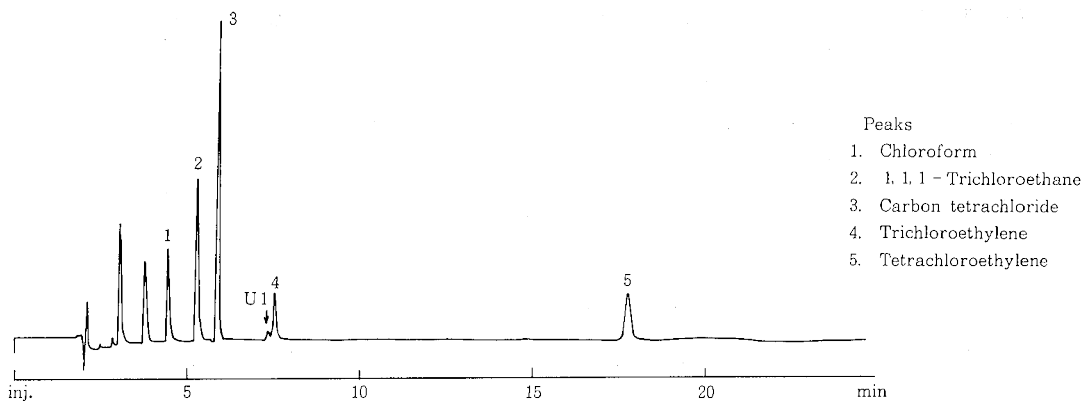


図3 ハロゲン化炭化水素標準ガスのクロマトグラム (SPB-5キャピラリーカラム)

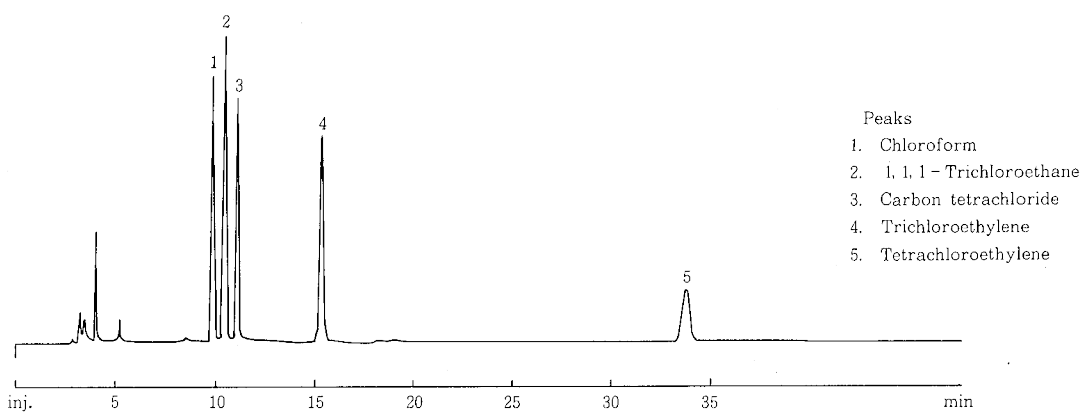


図4 ハロゲン化炭化水素標準ガスのクロマトグラム (DB-624キャピラリーカラム)

の5物質のピークはそれぞれよく分離しており、ピークも鋭い。ピークの出現順位はバックドカラムの場合と同じであるが、このうち、1.クロロホルム、2.1,1,1-トリクロロエタンおよび、3.四塩化炭素のピークは、ピークの位置が重なりは見られないものかなり接近している。

図7の環境大気試料のクロマトグラムによれば、1.クロロホルムと2.1,1,1-トリクロロエタンの間にUnknownのピークU2が出現している。このピークは、図4の標準物質のクロマトグラムには現れておらず、環境大気中に含まれている物質と考えられる。

なお、SPB-5の場合に現れていた、4.トリクロロエチレンのピークの直前のUnknownのピークU1は、この場合には、現れていない。

4 SPB-5ワイドボアキャピラリーカラムによる環境大気試料の分析

平成2年7月31日から8月3日まで高松市、坂出市、瀬居町、宇多津町、丸亀市、多度津町、および普通寺市で環境大気試料を採取し分析した結果は表4のとおりである。

これによればクロロホルムは、検出下限値が0.06ppb

と高かったため、ND~0.18ppbで、殆どがNDとなった。

1,1,1-トリクロロエタンは、ND~1.1ppb、平均0.30ppb、四塩化炭素は、0.06~0.15ppb、平均0.10ppb、トリクロロエチレンについても、検出下限値が0.09ppbと高かったため、ND~0.45ppbであり、殆どがNDであった。

テトラクロロエチレンは0.05~1.00ppb、平均0.13ppbであった。

この結果を昭和60年度から昭和63年度までの4年間のシリコンDC-550バックドカラム法による本県の環境大気調査結果と比較すると、同一試料を分析したわけではないので、正確なことはわからないが、4年間の平均値、クロロホルム0.09ppb、1,1,1-トリクロロエタン0.32ppb、四塩化炭素0.09ppb、トリクロロエチレン0.18ppb、テトラクロロエチレン0.07ppbに対して、全体にほぼ同程度の値であったが、クロロホルムおよびトリクロロエチレンが比較的低い値となっている。

この原因の一つとしては、バックドカラムでは前述のU1、U2などのUnknownのピークがよく分離されておらず、測定対象物質のピークに重なった可能性がある

表4 SPB-5 ワイドボアキャピラリーカラムによるハロゲン化炭化水素測定結果

単位: ppb

地点名	測定年月日	クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
高松市	H 2. 07. 31	ND	0.35	0.15	ND	0.12
	H 2. 08. 01	ND	0.22	0.10	ND	0.13
	H 2. 08. 02	0.18	0.39	0.11	ND	0.06
	H 2. 08. 03	ND	0.45	0.07	0.33	0.06
坂出市	H 2. 07. 31	ND	0.27	0.08	ND	0.11
	H 2. 08. 01	ND	0.25	0.10	ND	0.13
	H 2. 08. 02	ND	0.28	0.13	ND	0.06
	H 2. 08. 03	0.06	0.55	0.09	0.37	0.07
瀬居町	H 2. 07. 31	ND	0.12	0.12	ND	0.10
	H 2. 08. 01	ND	0.21	0.07	ND	0.13
	H 2. 08. 02	ND	0.22	0.10	ND	0.05
	H 2. 08. 03	ND	0.54	0.09	0.45	0.09
宇多津町	H 2. 07. 31	ND	0.03	0.10	ND	0.11
	H 2. 08. 01	ND	0.14	0.08	ND	0.13
	H 2. 08. 02	ND	0.35	0.10	ND	0.05
	H 2. 08. 03	ND	0.43	0.11	0.34	0.08
丸亀市	H 2. 07. 31	ND	0.30	0.14	ND	0.10
	H 2. 08. 01	ND	0.11	0.07	ND	0.13
	H 2. 08. 02	ND	0.27	0.11	ND	0.06
	H 2. 08. 03	ND	1.10	0.10	0.36	0.09
多度津町	H 2. 07. 31	ND	ND	0.12	ND	0.15
	H 2. 08. 01	ND	0.02	0.06	ND	0.13
	H 2. 08. 02	ND	0.23	0.11	ND	0.05
	H 2. 08. 03	ND	0.48	0.10	0.23	0.08
善通寺市	H 2. 07. 31	ND	0.12	0.12	ND	0.11
	H 2. 08. 01	ND	0.19	0.07	0.22	1.00
	H 2. 08. 02	ND	0.19	0.11	ND	0.08
	H 2. 08. 03	ND	0.50	0.10	0.22	0.13
全地点	最大値	0.18	1.10	0.15	0.45	1.00
	最小値	ND	ND	0.06	ND	0.05
	平均値	0.01	0.30	0.10	0.09	0.13
		クロロホルム	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
ND		0.06>	0.02>	0.01>	0.09>	0.01>

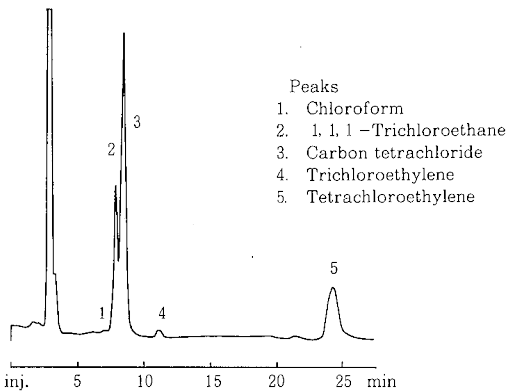


図5 環境大気試料のクロマトグラム (シリコンDC-550 バックドカラム)

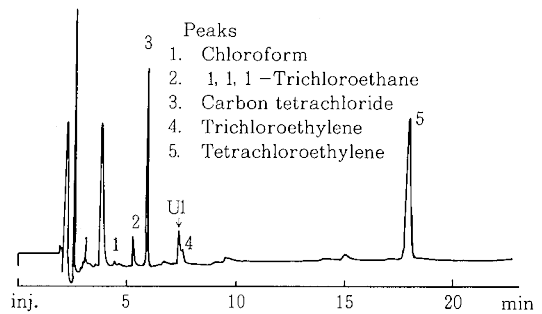


図6 環境大気試料のクロマトグラム (SPB-5 キャピラリーカラム)

ことがあげられる。

またテトラクロロエチレンは、SPB-5 ワイドボアキャピラリーカラムによるほうが少し高い値となっている。

今後、U1, U2 が何であるか同定していくとともに、分析法による測定値の差について検討していく必要がある。

まとめ

ハロゲン化炭化水素のGC分析法として従来のバックドカラムより分離能の優れたワイドボアキャピラリーカラムを用いて分析したところ、次のような結果を得た。

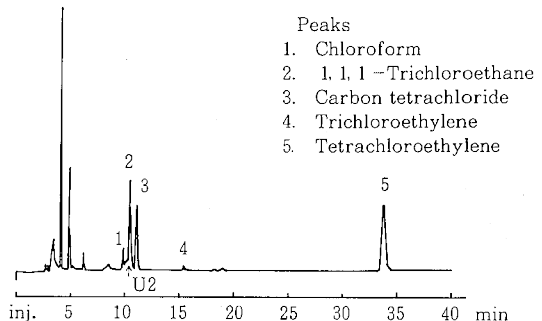


図7 環境大気試料のクロマトグラム (DB-624 キャピラリーカラム)

1. SPB-5 ワイドボアキャピラリーカラムのクロマトグラムは、ピークの出現順位はバックドカラムと同じであるが、全体にピークは鋭く、特に、1,1,1-トリクロロエタンと四塩化炭素のピークの間が広く、非常に分離がよかった。
2. DB-624 ワイドボアキャピラリーカラムのクロマトグラムについてもピークは鋭く、それぞれよく分離しているが、このうち、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、および四塩化炭素のピークの重なりは見られないものの、接近していた。
3. SPB-5 の場合は、トリクロロチレンの直前に、DB-624 の場合には、クロロホルムと1,1,1-トリクロロエタンの間に、それぞれUnknownのピークが見られ、これらの物質は、バックドカラムでは分離されておらず、測定対象物質のピークに重なった可能性があった。
4. SPB-5 ワイドボアキャピラリーカラムにより、環境大気試料を分析した結果、クロロホルムは、ND～0.18ppbで殆どND、1,1,1-トリクロロエタンは、ND～1.1 ppb、平均0.30ppb、四塩化炭素は、0.06～0.15ppb、平均0.10ppb、トリクロロエチレンは、ND～0.45ppbで殆どND、テトラクロロエチレンは、0.05～1.00ppb、平均0.13ppbであった。

この結果を昭和60年度から昭和63年度までの4年間のバックドカラムでの本県の環境大気調査結果と比較すると、全体にはほぼ同程度の値であったが、トリクロロエチレンが比較的低い値で、テトラクロロエチレンが比較的高い値となっている。

文 献

- (1) 久保正弘：香川県公害研究センター所報，10，97 (1985)
- (2) 藤川 勇：香川県公害研究センター所報，13，73 (1988)
- (3) 大野ちづ子：徳島県保健環境センター年報，7，69 (1989)
- (4) 仲山伸次：日本環境衛生センター所報，12，13，111 (1986)
- (5) 香川県環境保健部公害課：昭和60年度大気汚染調査結果，77 (1986)
- (6) 香川県環境保健部公害課：昭和61年度大気汚染調査結果，76 (1987)
- (7) 香川県環境保健部公害課：昭和62年度大気汚染調査結果，80 (1988)
- (8) 香川県環境保健部公害課：昭和63年度大気汚染調査結果，79 (1989)
- 9) 環境庁環境保健部保健調査室編：キャピラリーカラムGC (GC/MS) 使用指針 (1988)
- 10) 藤田久雄：香川県公害研究センター所報，13，31 (1988)
- 11) 環境庁大気保全局大気規制課：大気汚染物質測定法指針 (1987)