ヘッドスペース GC/MS による河川水中の 揮発性有機化合物類のスクリーニング

田辺 顕子, 川田 邦明, 水戸部英子, 坂井 正昭

新潟県衛生公害研究所 (〒950-21 新潟市曾和314-1)

[平成 8 年12月17日受理]

Screening of Volatile Organic Compounds in River Water by Headspace GC/MS

Akiko TANABE, Kuniaki KAWATA, Hideko MITOBE and Masaaki SAKAI

Niigata Prefectural Research Laboratory for Health and Environment
(314-1 Sowa, Niigata 950-21)

[Received December 17, 1996]

Summary

A headspace gas chromatography-mass spectrometric (GC/MS) method was developed to determine concentrations of 53 volatile organic compounds (VOCs) in river water. Effects of vial incubation temperature and incubation time on VOC concentrations (C_G 's) in headspace phase in a vial were examined to increase C_G 's. A 70°C incubation for 20 min was the recommended condition for the simultaneous determination of the 53 VOCs. C_G 's were increased to 120 to 470% by addition of 3.6 g of sodium chloride to 12 ml of a water sample. Recoveries of the VOCs of this method were 90% to 113%. The minimum detectable concentrations ranged from 0.04 $\mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ to 0.17 $\mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$.

This method was applied to the screening of VOCs in river water from 16 rivers in Niigata Prefecture. Benzene, *sec*-butylbenzene, ethylbenzene, isopropylbenzene, *n*-propylbenzene, styrene, toluene, 1,2,4- and 1,3,5-trimethylbenzenes, *o*-, *m*- and *p*-xylenes, 1,1- and 1,2-dichloroethanes, *cis*- and *trans*-1,2-dichloroethenes, dichloromethane, 1,2-dichloropropane, tetrachloroethene, 1,1,1- and 1,1,2-trichloroethanes, trichloroethene, trichloromethane, chlorobenzene, *o*- and *p*-chlorotoluene, and 1,2-, 1,3- and 1,4-dichlorobenzenes were determined from some water samples. Moreover, extra-target VOCs, 2-chloro-1,3-butadiene, methyl acetate, ethyl acetate and 4-methyl-2-pentanone were also detected.

Key words: headspace, GC/MS, volatile organic compound, water, screening

1. はじめに

ベンゼン, ジクロロメタン, トリクロロエチレン等の揮発性有機化合物 (VOC) は, その多くが有害性を有することから^{1,2)}, これらの化合物が水環境を汚染する

ことによる健康影響が懸念されている。このため, 1992年12月の水道水質基準の改正, 及び1993年3月の水質環境基準等の改正により, 23種のVOCが規制対象とされた^{3,4)}。しかし, 環境中にはさらに多種の有害なVOCが存在すると考えられ, 米国では上記の23化合物を含む60

化合物が有機汚染物質とされている⁵⁾。

これらの VOC による水質汚染の未然防止対策を図るためには、環境水中における分布及び挙動を明らかにすることが重要である。しかし、多種の VOC を対象とした環境調査例は極めて少ない^{6,7)}。そこで、著者らはベンゼン、トルエン等のアルキルベンゼン類、ジクロロメタン、トリクロロエチレン等の塩素化アルカン及びアルケン類、並びに1,4-ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素類、合わせて53化合物を対象として、新潟県内の河川における VOC のスクリーニングを行った。

水中の VOC 測定法として、先の基準等の改正に伴い、パージ・トラップ GC/MS 法及びヘッドスペース GC/MS 法が採用された^{3,4)}。本報ではこのうち分析操作が簡便で分析操作中に汚染を受けにくい点で優れているヘッドスペース GC/MS 法について分析条件を検討した。次に、この手法により、新潟県内の16河川において VOC のスクリーニングを行ったので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬

VOC 標準原液は関東化学製 $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 混合メタノール溶液を用いた。塩化ナトリウムは和光純薬製特級を 110°C で一夜加熱後、放冷したものを用いた。その他の

試薬は和光純薬製特級を用いた。内標準はフルオロベンゼン及び4-ブロモフルオロベンゼンを使用し、メタノールで $15 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ として内標準溶液とした。水は東日本旅客鉄道製「大清水」を20分間煮沸後冷却して用いた。

2. 2 器具及び装置

バイアル (20mL) は Hewlett-Packard から、また、テフロンライナー・ブチルゴム栓及びアルミシールは GL サイエンスから購入したものを 110°C で一夜加熱後、放冷して用いた。カラムは Supelco 製 VOCOL を用いた。ヘッドスペースサンプラーは Hewlett-Packard 製 HP-7694 を、ガスクロマトグラフ/質量分析計は日本電子製 Automass 50 を用いた。

2. 3 測定方法

バイアルに塩化ナトリウム 3.6g を採り、試料 12mL を加え、内標準溶液 $4 \mu\text{L}$ を添加した。セブタム及びアルミシールで直ちに密栓して混和後、ヘッドスペースサンプラーにより 70°C で20分間加熱し、GC/MS により測定した。ヘッドスペース GC/MS の測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 Headspace GC/MS operation conditions

<i>Headspace conditions</i>	
Vial incubation temperature	70°C
Vial incubation time	20 min
Injection pressure	10 psi
Loop temperature	140°C
Transfer line temperature	150°C
Loop fill time	0.01 min
Loop equilibration time	0.05 min
Injection time	0.1 min
<i>GC/MS conditions</i>	
Column	VOCOL (3.0 μm film thickness, 60 m long, 0.32 mm i.d.)
Carrier gas	Helium
Carrier gas pressure	programmed from 7.5 psi to 30 psi (held for 0.5 min) at a rate of 99 psi/min, then back to 7.5 psi at the same rate
Injection temperature	200°C
Oven temperature	programmed from 35°C (held for 3 min) to 230°C (held for 7 min) at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$
Ion source temperature	230°C
Interface temperature	230°C
Ionization current	350 μA
Ionization energy	70 eV
Scan mass range	m/z 30 - 300
Scan speed	400 msec/scan

2. 4 河川水の採取地点及び採取時期

河川水の採取は、1995年8月及び1996年2月に新潟県内13河川16地点 (Fig. 1, St. 1~16) において行った。さらに、これらの地点に加えて、固定発生源の影響が比較的大きいと考えられる3河川3地点 (St. 17~19) において、1995年9月に河川水を採取した。これらの試料は採取後、直ちに冷蔵して実験室へ搬入した。53化合物の測定は試料採取後、24時間以内に行った。また、53化合物以外にクロマトグラム上で検出されたピークについて、検索を行い同定を試みた。

19地点のうちSt. 14, 15, 18及び19は、流域内の近隣に比較的大規模の化学工場が立地している地点である。また、St. 17も上流域に比較的大規模の化学工場が立地しており、St. 11の流域内には金属製品工場が多数立地している。一方、St. 1, 3及び16は、流域内にVOCを製造または使用している大規模な工場等の立地はなく、固定発生源の影響が比較的小さいと考えられる地点である。

3. 結果及び考察

3. 1 GC/MSによる測定

対象とした53化合物の測定質量数及び昇温保持指標 (PTRI) を Table 2 に示す。化合物AのPTRIは(1)式により算出した^{8,9)}。

$$\text{PTRI} = 100 \times z + 100 \times (T_A - T_z) / (T_{z+1} - T_z) \quad (1)$$

ここで、 z は保持時間がAの直前である n -アルカンの炭素数、 T_A 、 T_z 及び T_{z+1} は、各々、A、炭素数が z 及び

Fig. 1 Sampling sites of river water

$z+1$ の n -アルカンの保持時間である。

53化合物のうち、①1,2-ジクロロエタンとベンゼン、②エチルベンゼン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、*m*-キシレンと*p*-キシレン、③*o*-キシレンとスチレン、④1,1,2,2-テトラクロロエタンとトリプロモメタン、⑤1,2,3-トリクロロプロパンと*n*-プロピルベンゼン、⑥*o*-クロロトルエンと*p*-クロロトルエンは、いずれもPTRIの差が3以下で隣接しており (Table 2), TICクロマトグラム (Fig. 2) においてピークが

Fig. 2 TIC chromatogram of 53 VOCs and internal standards
Numbers of peaks: refer to Table 2

Table 2 Results of recovery test together with PTRIs and setting ions of VOCs

#	Compound	PTRI	<i>m/z</i>	MDC ($\mu\text{g/l}$)	Spiked 12 ng		Spiked 120 ng	
					Recovery (%)	R.S.D. (%)	Recovery (%)	R.S.D. (%)
1	Benzene	723	78, 77	0.04	104	0.6	98	0.6
2	Bromobenzene	1052	156, 77	0.05	100	2.7	96	0.5
3	Bromochloromethane	685	49, 128	0.1	95	2.9	98	1.5
4	Bromodichloromethane	782	83, 85	0.04	92	1.2	98	0.6
5	<i>n</i> -Butylbenzene	1143	91, 134	0.09	99	2.9	99	5.2
6	<i>sec</i> -Butylbenzene	1095	105, 134	0.04	103	1.5	97	2.3
7	<i>tert</i> -Butylbenzene	1078	134, 119	0.04	103	1.5	95	1.8
8	Chlorobenzene	940	112, 114	0.04	101	1.1	98	1.0
9, 10	<i>o</i> - and <i>p</i> -chlorotoluene	1059	91, 126	0.07	102	1.0	97	1.1
11	Dibromochloromethane	897	129, 127	0.1	101	1.7	101	1.5
12	1,2-Dibromo-3-chloropropane	1251	75, 157	0.17	108	9.4	100	3.6
13	1,2-Dibromoethane	912	107, 109	0.1	96	2.2	101	0.8
14	Dibromomethane	788	93, 95	0.1	100	4.9	100	1.7
15	1,2-Dichlorobenzene	1175	146, 148	0.04	98	1.5	96	0.7
16	1,3-Dichlorobenzene	1127	146, 148	0.04	99	0.6	95	1.2
17	1,4-Dichlorobenzene	1137	146, 148	0.04	104	10	95	1.5
18	1,1-Dichloroethane	630	63, 65	0.04	101	0.8	97	1.5
19	1,2-Dichloroethane	720	62, 64	0.04	97	1.8	96	1.3
20	1,1-Dichloroethene	555	61, 96	0.04	100	2.4	98	1.0
21	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	665	96, 98	0.04	100	1.4	95	0.6
22	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	604	61, 96	0.04	98	0.7	96	0.8
23	Dichloromethane	587	84, 86	0.04	100	1.4	101	0.7
24	1,2-Dichloropropane	766	63, 62	0.04	99	1.5	97	0.7
25	1,3-Dichloropropane	871	76, 78	0.04	98	2.6	102	1.6
26	2,2-Dichloropropane	662	77, 79	0.05	101	3.6	96	4.1
27	1,1-Dichloropropene	703	75, 110	0.04	102	1.2	99	1.1
28	<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	810	75, 110	0.04	97	2.7	95	1.7
29	<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	840	75, 110	0.04	98	1.4	97	1.0
30	Ethylbenzene	938	91, 106	0.04	104	1.6	99	0.9
31	Hexachlorobutadiene	1346	225, 260	0.1	101	5.6	93	7.8
32	Isopropylbenzene	1001	105, 120	0.04	103	1.2	97	1.3
33	<i>p</i> -Isopropyltoluene	1105	119, 134	0.04	101	1.5	95	2.6
34	<i>n</i> -Propylbenzene	1035	91, 120	0.04	103	1.3	98	1.7
35	Stylene	980	104, 78	0.05	101	1.4	98	0.6
36	1,1,1,2-Tetrachloroethane	940	131, 133	0.05	97	1.7	99	0.9
37	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1018	83, 85	0.05	113	2.6	112	6.0
38	Tetrachloroethene	879	166, 164	0.1	99	1.6	97	1.7
39	Tetrachloromethane	712	117, 119	0.04	101	1.1	99	0.6
40	Toluene	834	92, 91	0.04	104	3.0	97	1.9
41	Tribromomethane	1019	173, 171	0.17	93	5.5	99	1.8
42	1,2,3-Trichlorobenzene	1400	180, 182	0.04	97	5.1	104	7.2
43	1,2,4-Trichlorobenzene	1339	180, 182	0.04	97	3.7	102	5.4
44	1,1,1-Trichloroethane	696	97, 99	0.04	101	0.6	98	0.4
45	1,1,2-Trichloroethane	855	83, 97	0.05	97	4.7	99	0.9
46	Trichloroethene	755	95, 130	0.04	94	1.5	90	0.6
47	Trichloromethane	674	83, 85	0.04	96	0.7	92	0.8
48	1,2,3-Trichloropropane	1032	110, 112	0.1	96	3.5	96	3.6
49	1,2,4-Trimethylbenzene	1082	105, 120	0.04	100	0.8	96	1.7
50	1,3,5-Trimethylbenzene	1045	105, 120	0.04	102	1.2	96	1.7
51, 52	<i>m</i> - and <i>p</i> -Xylene	942	91, 106	0.07	102	1.9	100	1.2
53	<i>o</i> -Xylene	978	91, 106	0.04	102	6.9	97	1.1

MDC: minimum determinable concentration.

PTRI and selected *m/z* of fluorobenzene and 4-bromofluorobenzene are 732 and 96, and 1028 and 174, respectively.

分離しなかった。そして、これらのうち、②の *m*- 及び *p*-キシレン、並びに⑥ *o*- 及び *p*-クロロトルエンは、各々、極めて類似したマススペクトルを持つことから、分離定量が不可能であったため、いずれも合計量として定量することとした。その他の化合物は相互に妨害とならない *m/z* を選択することにより定量できた (Table 2)。

3. 2 バイアル加熱条件の検討

ヘッドスペース法では、バイアルの加熱温度、加熱時間、及び試料の塩濃度等がヘッドスペースガス中の化合物濃度 (C_G) に影響を及ぼすことが報告されている¹⁰⁻¹⁴⁾。そこで、これらの要因が測定感度に及ぼす影響を検討した。

3. 2. 1 加熱温度の影響

バイアルの加熱温度が20℃～60℃の範囲においては加熱温度が高いほど C_G は上昇する¹⁰⁻¹²⁾。そして、さらに高温においては C_G がより上昇すると期待できる。しかし、シリンジを用いたマニュアル注入法では、ヘッドスペースガス中の水分がシリンジ内で凝縮するため、VOCの一部がシリンジ内の水に溶解し、測定結果に影響を与えることから、さらに高温における加熱は難しい¹⁰⁾。これに対し、ヘッドスペースサンプラーを用いることにより、さらに高温で加熱後、ヘッドスペースガスをGCに注入できる。例えば、Voiceら¹³⁾はバイアルを95℃で加熱することにより、土壤中のベンゼン等9種のVOCを測定している。

そこで、バイアルに塩化ナトリウム3.6g、水12mℓを採り、これに標準各120ngを添加したものを用いて、バイアルの加熱温度が C_G に及ぼす影響を検討した。加熱温度は、60, 70, 80, 90及び95℃とした。加熱時間を20分とした場合の結果について、70℃における C_G に対する各温度における C_G の相対感度の例をFig. 3に示す。53化合物の C_G の相対感度の平均は、温度が高いほどわずかに上昇する傾向が認められたが、個々の化合物の相対感度は化合物により挙動が異なっていた。*n*-ブチルベンゼン、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン、1,2,3-及び1,2,4-トリクロロベンゼン等39化合物は、温度の上昇に伴って相対感度が増加した。一方、ベンゼン、トルエン等11化合物については、加熱温度の上昇に伴う C_G の相対感度の変動はほとんど認められなかった。これに対して、1,1,2,2-テトラクロロエタン、2,2-ジクロロプロパン及び *trans*-1,3-ジクロロプロペンでは、加熱温度の上昇に伴い C_G の相対感度が減少した。特に1,1,2,2-テトラクロロエタンについては、加熱温度80℃以上では相対感度が0.65以下に減少した。この理由として、加熱による分解の可能性が考えられた。以上の結果から、対象とする53化合物の一斉分析では、加熱温度は60～70℃が

適当と考えられた。ここでは、両者のうち相対感度の平均が高い70℃を選択した。

3. 2. 2 加熱時間の影響

バイアルの加熱時間が C_G に及ぼす影響を検討した。加熱時間10, 20, 30, 40及び60分について検討した。加熱温度を70℃とした場合の結果について、加熱時間20分における C_G に対する各加熱時間における C_G の相対感度は、3. 2. 1で示した加熱温度の場合と同様に、化合物により挙動が異なっていた。Fig. 4に例を示す。53化合物の C_G の相対感度の平均は、加熱時間が30分の場合に最も高く、次いで20分の場合が高かった。相対感度が最高値を示した化合物数は、30分で23化合物と最も多く、次いで20分で16化合物であった。しかし、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン及び2,2-ジクロロプロパンの4化合物の相対感度は、30分間加熱した場合、各々、0.86, 0.83, 0.73及び0.78であり、いずれも20分間加熱した場合に較べて減少した。一方、加熱時間を10分とした場合は、ヘキサクロロブタジエンをはじめ6化合物の相対感度が0.48～0.59と低く、この理由としてバイアル内が平衡に達していない可能性も考えられた。以上の結果から、加熱時間は20分とした。

3. 2. 3 塩化ナトリウム添加の影響

ヘッドスペース法による塩素化アルカン及びアルケン類やメチルエチルケトン等の測定では、塩濃度の増加に伴い C_G が増大すると報告されている^{10-12,14)}。そこで、塩化ナトリウムを用いて塩の添加が C_G に及ぼす影響を検討した。塩化ナトリウムは水に対し6Mで飽和するが、飽和濃度付近では溶解が困難である。水質環境基準等の改正に伴って示された分析法⁴⁾では、23化合物のヘッドスペース分析における塩化ナトリウムの添加量を試料量の30%としていることから、塩化ナトリウムの添加量を3.6g (5.2M) として、無添加の場合と比較した。なお、水12mℓに塩化ナトリウム3.6gを加えると容量が13.5mℓとなった。バイアル内のヘッドスペースと水相の容積の比率が変化すると C_G も変化する¹⁰⁾。このため、塩化ナトリウムを添加しない場合はバイアルに加える水を13.5mℓとすることにより、ヘッドスペースと水相の容積の比率を同一とした。53化合物について、無添加の場合の C_G に対する塩化ナトリウムを添加した場合の C_G の相対感度をFig. 5に示す。各化合物の相対感度は塩化ナトリウムの添加により1.2～4.7倍 (平均2.4倍) と、いずれも増加が認められた。そこで、塩化ナトリウムを試料量の30%添加することとした。なお、海水等の塩濃度が高い試料については、化合物によっては C_G の相対感度に影響を及ぼす可能性があることから、さらに検討

■ Average △ 1,2-Dibromo-3-chloropropane ◇ trans-1,3-Dichloropropene
 ▽ 1,1,2,2-Tetrachloroethane ★ 2,2-Dichloropropane ⊕ 1,2,3-Trichlorobenzene

Fig. 3 Effect of vial incubation temperature on VOC concentrations in headspace phase
Vial incubation time was 20 min

■ Average ▽ n-Butylbenzene ⊕ 2,2-Dichloropropane
 △ 1,1,2,2-Tetrachloroethane □ Tetrachloromethane ★ Hexachlorobutadiene

Fig. 4 Effect of vial incubation time on VOC concentrations in headspace phase
Vial incubation temperature was 70°C

が必要と考えられる。

3. 3 添加回収試験

信濃川下流で採取した河川水12mℓに53化合物を各々、12ng又は120ng添加し、各化合物の回収率を求めた。結果をTable 2に示す。平均回収率(n=5)は、

12ngを添加した場合が92～113% (全化合物の平均100%), 120ngの場合が90～112% (全化合物平均98%)といずれも良好な結果が得られた。また、いずれの添加量においても相対標準偏差は10%以内と良好であった。定量下限値¹⁵⁾は、0.04 $\mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ (ベンゼン, 1,1-ジクロロエタン等) ~0.17 $\mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ (1,2-ジブromo-3-クロ

Fig. 5 Effect of sodium chloride on VOC concentrations in headspace phase

ロプロパン等)であった (Table 2)。

3. 4 河川水中のVOCのスクリーニング

3. 4. 1 河川水中のVOC濃度

本法を新潟県内の河川水に適用した結果, 検出された化合物のマスプロマトグラムをFig. 6に示す。いずれの化合物も特に妨害もなく良好に定量できた。

検出された各VOCの測定地点ごとの濃度をFig. 7 (8月及び9月)及びFig. 8 (2月)に, また, 検出されたVOCとその濃度範囲をTable 3に示す。8月及び9月には13地点においてトルエン, 1,2-ジクロロベンゼン等が検出され, 濃度範囲は $0.04 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ であった。また, 2月には12地点においてトルエン, *cis*-1,2-ジクロロエチレン等が $0.04 \sim 14 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ の濃度範囲で検出された (Table 3)。調査した19地点のうち, 固定発生源の影響が比較的小さいと考えられるSt. 1,3及び16の3地点では, 8月, 2月ともVOCは検出されなかった。一方, 固定発生源の影響が比較的強いと考えられる地点のうちSt. 11, 14, 15及び18では $2.0 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 以上の濃度でVOCが検出された。検出された化合物のうち, トルエンは一部の試料で $14 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 及び $30 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ と最も高濃度で検出された。これらの値は, 大阪市内の都市河川⁷⁾ ($10 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 以上)やSouthampton (英国)の河川⁶⁾における最高濃度 ($48.8 \mu\text{g} \cdot \ell^{-1}$)と同レベルであった。

3. 4. 2 St. 1～16における8月と2月の比較

St. 1～16について, いずれかのVOCが検出された地点数は, 8月が10地点, 2月が12地点と, 夏季よりも冬季の方が多かった。また, 検出された化合物数もTable 3に示すように, 8月よりも2月の方が多かった。しかし, 濃度レベルの変動は物質ごとに異なり, 測定月による一定の傾向は認められなかった。

アルキルベンゼン類では, ベンゼン, *sec*-ブチルベンゼン, エチルベンゼン, イソプロピルベンゼン, *n*-プロピルベンゼン, スチレン, トルエン, 1,2,4-及び1,3,5-トリメチルベンゼン, *o*-, *m*-及び*p*-キシレンが検出された。アルキルベンゼン類は, ガソリン等の燃料やその燃焼から生ずる排気ガス中に多く含まれており¹⁶⁾, またトルエン等は溶剤としても用いられている。さらに, これらの人為的発生に加え, トルエンについては, 特に秋季から冬季にかけて自然的発生が起こるという報告¹⁷⁾もある。河川水中におけるアルキルベンゼン類の起源は, これらの広範な発生源からの寄与に基づく¹⁸⁾と考えられた。Al-Rekabiら¹⁹⁾は, Morava川 (スロバキア)の河川水中のベンゼン, トルエン, エチルベンゼン及びキシレンを測定した結果, 夏季にはいずれも検出されなかったが, 冬季にはベンゼン, トルエン及びキシレンが検出されたと報告している。本測定結果では, アルキルベンゼン類は8月が6地点, 2月が11地点において検出され, 検出された化合物数も8月よりも2月の

Fig. 6 Mass chromatograms of VOCs detected in river water

(A) Standard. (B) River water. Peaks (retention time, m/z of upper row and m/z of lower row): 1 (13'44", 77 and 78); 6 (21'34", 134 and 105); 8 (18'37", 114 and 112); 9 and 10 (20'54", 126 and 91); 15 (22'56", 148 and 146); 16 (22'07", 148 and 146); 17 (22'16", 148 and 146); 18 (11'16", 65 and 63); 19 (13'40", 64 and 62); 21 (12'14", 98 and 96); 22 (10'33", 96 and 61); 23 (10'04", 86 and 84); 24 (14'48", 62 and 63); 30 (18'34", 106 and 91); 32 (19'51", 120 and 105); 34 (20'28", 120 and 91); 35 (19'26", 78 and 104); 38 (17'21", 164 and 166); 43 (16'22", 91 and 92); 44 (13'04", 99 and 97); 45 (16'50", 97 and 83); 46 (14'32", 130 and 95); 47 (12'28", 85 and 83); 49 (21'20", 120 and 105); 50 (20'40", 120 and 105); 51 and 52 (18'40", 106 and 91); 53 (19'23", 106 and 91); IS 1 = fluorobenzene (13'57", 96 and 96); IS 2 = 4-bromofluorobenzene (20'21", 174 and 174).

Fig. 7 VOC concentrations in August and September 1995

Fig. 8 VOC concentrations in February 1996

Table 3 VOC concentrations in river water

#	Compounds	St. 1 - 16				St. 17 - 19			
		August 1995		February 1996		September 1995			
		C (μg·l ⁻¹)	#D	C (μg·l ⁻¹)	#D	C (μg·l ⁻¹)	#D		
<i>Alkylbenzenes</i>									
1	Benzene	0.04 - 0.67	4	0.04 - 0.17	4	0.09	1		
6	<i>sec</i> -Butylbenzene	-		0.04 - 0.07	2	-			
30	Ethylbenzene	0.05	1	0.04 - 0.18	6	-			
32	Isopropylbenzene	-		0.07	1	-			
34	<i>n</i> -Propylbenzene	-		0.04 - 0.23	3	-			
35	Stylene	-		0.05 - 0.08	2	-			
43	Toluene	30	1	0.04 - 14	11	-			
49	1,2,4-Trimethylbenzene	-		0.04 - 1.9	8	-			
50	1,3,5-Trimethylbenzene	-		0.11 - 1.0	3	-			
51, 52	<i>m</i> - and <i>p</i> -Xylene	0.15	1	0.07 - 0.36	7	0.13	2		
53	<i>o</i> -Xylene	0.04 - 0.06	2	0.06 - 0.21	4	0.05-0.1	2		
<i>Chlorinated alkanes and alkenes</i>									
18	1,1-Dichloroethane	0.78	1	0.06 - 0.19	2	0.37	1		
19	1,2-Dichloroethane	0.04 - 0.70	2	0.07 - 1.9	3	0.04	1		
21	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethene	0.06 - 0.84	3	0.04 - 2.1	6	0.07-0.12	2		
22	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethene	0.33	1	0.11	1	-			
23	Dichloromethane	-		0.25	1	2.0	1		
24	1,2-Dichloropropane	0.13	1	1.1	1	-			
38	Tetrachloroethene	-		0.06 - 0.11	2	-			
44	1,1,1-Trichloroethane	-		0.07 - 0.71	3	0.09	1		
45	1,1,2-Trichloroethane	0.04 - 0.08	2	-		-			
46	Trichloroethene	0.09 - 0.34	3	0.06 - 1.8	4	0.04-0.06	2		
47	Trichloromethane	0.04 - 1.0	5	0.05 - 0.40	6	0.04-0.28	2		
<i>Chlorinated aromatics</i>									
8	Chlorobenzene	-		0.10	1	-			
9, 10	<i>o</i> - and <i>p</i> -Chlorotoluene	1.3	1	0.17	1	-			
15	1,2-Dichlorobenzene	13	1	0.09	1	0.09	1		
16	1,3-Dichlorobenzene	0.34	1	-		-			
17	1,4-Dichlorobenzene	1.7	1	0.07	1	0.04	1		

C: concentration range of the detected VOC.

#D: number of sites where VOCs were detected.

方が多かった (Table 3)。新潟市及びその近郊では、大気中のベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンの濃度は、8月よりも2月において比較的高濃度²⁰⁾であり、本測定における結果と一致する傾向にあった。

塩素化アルカン及びアルケン類は、主に機械・金属等やドライクリーニングの洗浄剤、化学工場²¹⁾や塩素処理の副生成物²²⁾等に由来するものと考えられる。これらのVOCについては、8月には6地点において8化合物、2月には9地点において10化合物が検出された。8月と2月を比較すると、地点、化合物数とも2月の方がやや多いものの、アルキルベンゼン類のような顕著な差はみられなかった。この理由として、VOCの起源の差が考えられた。調査地点のうち、8化合物と他の地点より多くの塩素化アルカン及びアルケン類が検出されたSt. 11及び15では、流域に金属製品製造工場及び化学工場が立地していることから、これらの工場の影響を受けているものと考えられた。

塩素化芳香族炭化水素類は、クロロベンゼン、*o*-及び*p*-クロロトルエン、1,2-, 1,3-及び1,4-ジクロロベンゼンが検出された。これらの化合物は、多数の地点で検出されたアルキルベンゼン類や塩素化アルカン及びアルケン類とは異なり、St. 2, 14, 及び15の3地点のみで検出された。このうちSt. 14, 及び15は近隣に化学工場の立地する地点であることから、これらの工場の影響を受けているものと推察された。

3. 4. 3 未知化合物の同定

本調査で得られたTICクロマトグラムにおいて53化合物以外に検出されたピークのマスマスペクトルについて、データライブラリーの標準マスマスペクトルとの比較から化合物の検索²³⁾を行った。その結果、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、酢酸メチル、酢酸エチル、及び4-メチル-2-ペンタノンの4化合物が検索され、これらの標準品を用いて本法により定性及び定量を行った。

Table 4 Other compounds detected from river water

St.	Compound	PTRI	m/z	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
15	2-Chloro-1,3-butadiene	635	90, 88	27(Aug.), 48(Feb.)
19	Methyl acetate	575	74, 43	76(Sep.)
	Ethyl acetate	658	88, 70	16(Sep.)
	4-Methyl-2-pentanone	789	43, 85	3.4(Sep)

2-クロロ-1,3-ブタジエンはSt. 15で、また、酢酸メチル、酢酸エチル、及び4-メチル-2-ペンタノンはSt. 19で検出された (Table 4)。各化合物の濃度レベルは3.4~76 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。このうち、4-メチル-2-ペンタノンについては Bianchi ら⁶⁾が Southampton において $<0.01\sim0.347\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と報告している。St. 19における値は、この報告値より高いレベルであった。St. 15及び19の両地点は化学工場に近接しており、検出された化合物は、いずれも各工場で製造又は使用されていたことから、工場排水等の影響を受けたものと推察された。

要 約

ヘッドスペースGC/MS法による河川水中のVOCスクリーニングを行うため、アルキルベンゼン類、塩素化アルカン類、塩素化アルケン類、及び塩素化芳香族炭化水素類、計53化合物を対象として、分析条件を検討した。その結果、ヘッドスペース法において、試料12mlに塩化ナトリウムを3.6g加え、バイアルを70℃で20分間加熱することにより、最適な分析が可能であった。添加回収試験における回収率は90~113%、相対標準偏差は10%以内と、いずれも良好な結果が得られ、定量下限値は $0.04\sim0.17\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

本法により新潟県内の河川、夏季19地点 (16河川) 及び冬季16地点 (13河川) においてVOCスクリーニング調査を行った結果、ベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、スチレン、トルエン、1,2,4-及び1,3,5-トリメチルベンゼン、*o*-, *m*-及び*p*-キシレン、1,1-及び1,2-ジクロロエタン、*cis*-及び*trans*-1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロプロパン、テトラクロロエチレン、1,1,1-及び1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロメタン、クロロベンゼン、*o*-及び*p*-クロロトルエン、1,2-, 1,3-及び1,4-ジクロロベンゼンが $0.04\sim30\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の濃度範囲で検出された。夏季と冬季を比較すると、検出された化合物の数は冬季の方が多く、特にトルエン、キシレン等のアルキルベンゼン類が多く検出された。さらに、対象とした53化合物の他に2-クロロ-1, 3-ブタジエン、酢酸メチル、酢酸エチル、及び4-メチル-2-ペンタノンが検出さ

れた。

文 献

- 1) Fawell, J. K. and Hunt, S.: "Environmental Toxicology", Ellis Horwood Limited, Chichester (1988)
- 2) Alavanja, M. C. R., Brown, C., Spirtas, R. and Gomez, M.: Risk assessment for carcinogens: A comparison of approaches of the ACGIH and the EPA. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, **5**, 510-517 (1990)
- 3) 厚生省: 厚生省令第69号, 平成4年12月21日
- 4) 環境庁: 環境庁告示第16号, 平成5年3月8日
- 5) US EPA: Method 524.2, Revision 3.0, (1989)
- 6) Bianchi, A. P., Varney, M. S. and Phillips, J.: Analysis of volatile organic compounds in estuarine sediments using dynamic headspace and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, **542**, 413-450 (1991)
- 7) 山本耕司, 森 義明, 福島 実: 都市河川における揮発性有機化合物の分布特性, 環境化学, **4**, 430-431 (1994)
- 8) Hale, M. D., Hileman, F. D., Mazer, T., Shell, T. L., Noble, R. W. and Brooks, J. J.: Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for polychlorinated dibenzofurans, *Anal. Chem.*, **57**, 640-648 (1985)
- 9) 環境庁環境保健部保健調査室: 「GC/MSを用いた環境中の化学物質検索マニュアル 水質・底質編」, 1991年版 (1992)
- 10) 川田邦明, 植村達夫, 金子正史: ヘッドスペースガスクロマトグラフィー/質量分析法による土壌及び底質中の低沸点有機塩素化合物類の定量, 分析化学, **37**, 279-283 (1988)
- 11) Dietz, E. A. Jr. and Singley, K. F.: Determination of chlorinated hydrocarbons in water by headspace gas chromatography. *Anal. Chem.*, **51**, 1809-1814 (1979)
- 12) Friant, S. L. and Suffet, I. H.: Interactive effects of temperature, salt concentration, and pH on headspace analysis for isolating volatile trace organics in aqueous environmental samples. *Anal. Chem.*, **51**, 2167-2172 (1979)

- 13) Voice, T. C. and Kolb, B.: Static and dynamic head-space analysis of volatile organic compounds in soil. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 709-713 (1993)
- 14) JIS K0125: 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法, 日本規格協会 (1995)
- 15) Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Deming, S. N., Michotte, Y. and Kaufman, L.: "Chemometrics: a textbook", pp112-113, Elsevier, Amsterdam (1988)
- 16) Sigsby, J. E. Jr., Tejada, S. and Ray, W.: Volatile organic compound emissions from 46 In-Use passenger cars. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 466-475 (1987)
- 17) Juttner, F. and Henatsch, J. J.: Anoxic hypolimnionic significant source of biogenic toluene. *Nature*, **323**, 797-798 (1986)
- 18) Gomez-Belinchon, J. I., Grimalt, J. O. and Albaiges, J.: Volatile organic compounds in two polluted rivers in Barcelona (Catalonia, Spain), *Water Res.*, **25**, 577-589 (1991)
- 19) Al-Rekabi, H., Sojak, L. and Kminiak, M.: Purgeable aromatic hydrocarbons in water and sediment from the river Morava catchment (Slovakia). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **56**, 90-97 (1996)
- 20) 川田邦明, 藤枝義丸: 大気中の低沸点芳香族炭化水素類濃度, 衛生化学, **39**, 37-43 (1993)
- 21) 浦野紘平: 有機塩素化合物の使用状況と排出防止技術, 水質汚濁研究, **8**, 269-273 (1985)
- 22) 梶野勝司: 塩素処理におけるトリハロメタンの形成, 水道協会雑誌, **514**, 17-36 (1977)
- 23) 花田喜文, 門上希和夫, 白石寛明, 今村 清, 鈴木茂, 長谷川敦子, 村山 等: ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた環境中の化学物質検索, 環境化学, **5**, 47-64 (1995)