

環境水中における1,2,3-トリクロロベンゼンの分析方法の検討及び実態調査

木下 輝昭^a, 鈴木 俊也^a, 保坂 三継^a, 中江 大^b,

平成24年3月5日付の厚生労働省健康局水道課長通知「「水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について」の一部改正について」において、1,2,3-トリクロロベンゼン(1,2,3-TCB)が新たに要検討項目に追加された。そこで、1,2,3-TCBについて、パージ&トラップー質量分析計付ガスクロマトグラフ(P&T-GC/MS法)による分析方法を検討し、パージ時間が8~10分で低濃度(0.1 µg/L未満)の分析が可能であることが分かった。また、水道法の検査項目である22成分の揮発性有機化合物(VOC)との同時分析が可能か検討したところ、1,2,3-TCBの濃度が0.1~10 µg/Lではパージ時間4分で同濃度レベルのVOCとの同時分析が可能であり、今後の検体を分析していく上で、効率的な分析方法を確立できた。しかし、パージ時間を8~10分とした場合は、濃度5 µg/L以上でVOCのピーク形状が悪化する等の影響が認められたため、低濃度の1,2,3-TCBを分析する場合には、パージ時間8~10分で単独に分析を行うのが望ましいことが分かった。1,2,3-TCBの単独分析法を用いて多摩水系の河川水11地点及び多摩地区の飲用井戸(塩素消毒あり:71地点、塩素消毒なし:14地点)の実態調査を行った結果、すべての調査地点で、濃度は定量下限値の0.04 µg/L未満であった。

キーワード: 1,2,3-トリクロロベンゼン, 揮発性有機化合物(VOC), GC/MS, パージ時間, 多摩川水系, 飲用井戸

はじめに

1,2,3-トリクロロベンゼン(以下1,2,3-TCBと略す)は、ベンゼン環に3つの塩素が置換した芳香族化合物であり、主に染料、顔料中間物及び潤滑油などに用いられている¹⁾。

1,2,3-TCBは、環境省による要調査項目等存在状況調査²⁻⁴⁾において、平成17年度(平成17年10~11月、平成18年2~3月)と平成18年度(平成19年1~2月)に河川、湖沼及び地下水を対象とした全国的な調査が行われた。その結果、1,2,3-TCBは、平成17年度の調査では全89地点のうち6地点で、平成18年度の調査では全61地点のうち4地点で検出されており、その最大濃度は3.0 µg/L(平成18年3月、愛知県日光川)で、基準値等(仮評価値:0.02 mg/L(WHO))に対する割合は15%であった⁵⁾。

この結果を踏まえて、平成24年3月5日付の厚生労働省健康局水道課長通知「水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について」の一部改正について」において、1,2,3-TCBが新たに要検討項目に追加され、その目標値は0.02 mg/Lと設定された⁶⁾。

1,2,3-TCBの分析方法は、要調査項目等調査マニュアル⁷⁾では、パージ&トラップー質量分析計付ガスクロマトグラフ法(以下P&T-GC/MS法と略す)が採用されている。

今回、この分析方法を検討するとともに、水道法の検査項目である揮発性有機化合物(以下VOCと略す)との同時分析が可能であるかについても検討を行った。また、多摩川水系の河川水と多摩地区の飲用井戸における実態調査も行ったので、併せて報告する。

実験方法

1. 試薬

1,2,3-TCB標準液(1 mg/mLメタノール溶液)、飲料水中の揮発性有機化合物分析用標準溶液(23成分(表1のNo1, 3~17, 19及び21~25を含む):各々1 mg/mLメタノール溶液)、*tert*-ブチルメチルエーテル標準液(1 mg/mLメタノール溶液)については東京化成工業(株)社製を、塩化ビニル標準液(0.1 mg/mLメタノール溶液)、1,4-ジオキサン標準液(1 mg/mLメタノール溶液)については、関東化学(株)社製を使用した。また、メタノール(トリハロメタン測定用)は和光純薬工業(株)社製、ミネラルウォーター(Volvic)はキリンビバレッジ(株)社製を用いた。内部標準物質のフルオロベンゼン標準液(1 mg/mLメタノール溶液)及び*p*-ブロモフルオロベンゼン標準液(1 mg/mLメタノール溶液)は東京化成工業(株)社製、1,4-ジオキサン-*d*₈標準液(1 mg/mLメタノール溶液)は関東化学(株)社製を用いた。

2. 試験溶液の調製

1,2,3-TCB標準液を1 mL取り、メタノールで希釈して100 mLとし、10 mg/Lの標準液を調製した。さらに、この標準液をメタノールで希釈して、0.1 mg/L及び0.5 mg/Lの標準液を調製し、各々をパージ・トラップ用バイアル中のミネラルウォーターに添加して、0.01 µg/L及び0.05 µg/L(最終濃度)の試験液(試験液A)を作成した。この濃度は、要調査項目等調査マニュアル⁷⁾の中で、P&T-GC/MS法による1,2,3-TCB分析の定量下限値0.03 µg/Lと同レベルの値で

^a 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部

のみである。その中で、東京都は浅川、黒目川及び境川における3地点と東大和市観測井戸の1地点しか調査されておらず、さらなるデータの蓄積が重要と考えられる。そこで、多摩川水系の河川水について、11地点を選定し（図1）、平成24年6月に調査した。また、多摩地区における飲用井戸について、85地点（塩素消毒なし：71地点、塩素消毒あり：14地点）を、平成24年12月に調査した。

結果及び考察

1. パージ時間の検討

試験液A（最終濃度：0.01 µg/L及び0.05 µg/L）について、パージ時間4、6、8及び10分における1,2,3-TCBのピーク面積値と内部標準物質である*p*-プロモフルオロベンゼンのピーク面積値との比を表3に示した。また、パージ時間4、6、8及び10分における1,2,3-TCB（濃度：0.01 µg/L）のクロマトグラム（定量イオン：180）を図2に示した。濃度0.01 µg/Lにおいて、パージ時間4分ではピークは若干認められたが、S/N比は1.4と非常に小さく、内部標準物質との比も計算できなかった。パージ時間6分ではピークが認められ、S/N比は27.2、内部標準物質との比は0.0007であった。パージ時間8分及び10分では大差なく、S/N比は109.6～116.2、内部標準物質との比は0.0021～0.0026であった。また、濃度0.05 µg/Lにおいては、パージ時間4分でもピークが認められ、内部標準物質との比は0.0011であり、濃度が0.01 µg/Lの時と同様にパージ時間が長くなると共に内部標準物質との比が増加した。

これらの結果より、パージ時間6分で、濃度0.01 µg/Lの1,2,3-TCBの分析が可能であるが、高感度分析を行うためにはパージ時間は8～10分が妥当であると思われる。また、パージ時間を10分より長くした場合はピーク感度が向上する可能性はあるものの、濃度0.01 µg/Lにおいてパージ時間が8分と10分で内部標準物質との比に大きな差が認められなかったことから、1,2,3-TCBの著しい感度の上昇は期待できないと考えられる。

水道水及び多摩川水系の河川水を用いて、1,2,3-TCBの最終濃度0.01 µg/L及び0.05 µg/Lを調製し、パージ時間10分で分析したところ、MilliQ水の場合と同様な結果が得られた。したがって、この分析条件は、河川水や水道水、飲用井戸水等の実試料にも適用が可能であった。

表3. 1,2,3-TCBの感度に及ぼすパージ時間の影響

試験液A 濃度	1,2,3-TCB面積値/内部標準物質*面積値			
	パージ時間			
	4分	6分	8分	10分
0.01 µg/L	-	0.0007	0.0021	0.0026
0.05 µg/L	0.0011	0.0075	0.0108	0.0134

* 内部標準物質：*p*-プロモフルオロベンゼン

2. VOCとの同時分析の検討

水中のVOCの分析は、現在、当センターではパージ時間4分で行っているため、まず、パージ時間4分で22成分のVOCと

表2. 1,2,3-TCBの分析におけるP&T-GC/MSの分析条件

GC/MS部	Agilent 7890/JEOL JMS-Q1050
カラム	Aquatic(60 m×0.25 mm,1.0 µm)
昇温条件	40°C (1分) → 5°C/分 → 100°C → 10°C/分 → 200°C (15分)
イオン源温度	200°C
キャリアガス	120 kPa
インターフェース温度	200°C
測定モード	SIM
定量イオン	180
定性イオン	145, 109
P&T-GC/MS装置	AQUAPT 5000J PLUS
トラップ管	AQUA Trap 2
ドライパージ	3分
クライオフォーカス	有
デゾーブ時間	4分
デゾーブ温度	260°C

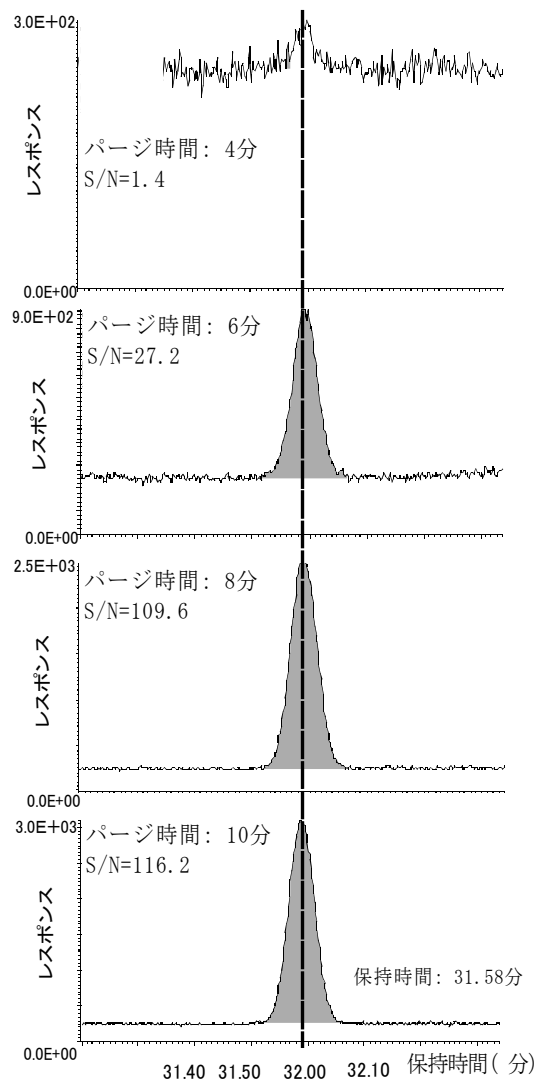


図2. 1,2,3-TCB(0.01 µg/L)のクロマトグラム

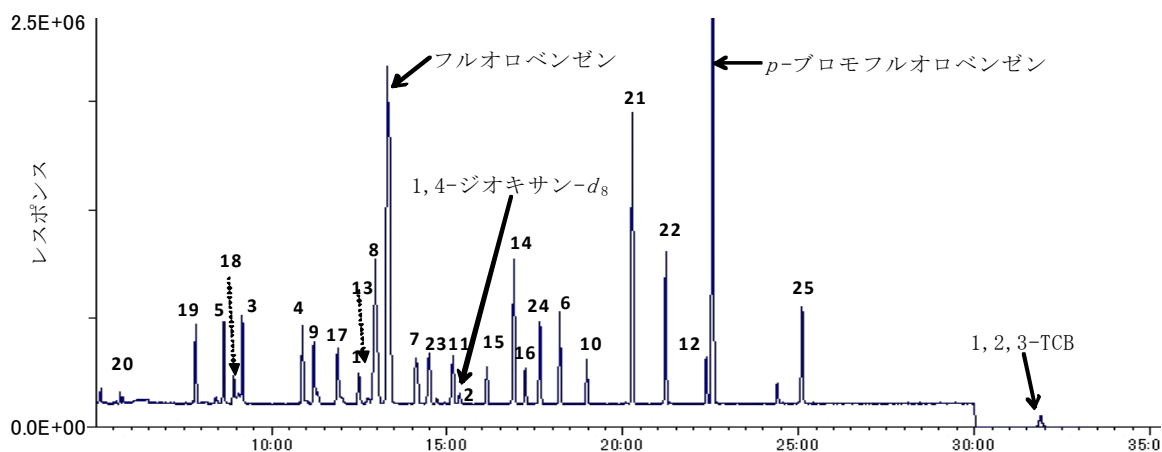


図3. VOC及び1,2,3-TCB (0.5 µg/L) のクロマトグラム (ページ時間 : 4分)
(クロマトグラム上の番号は、表1を参照のこと。)

1,2,3-TCBの同時分析が可能であるか試験液Bを用いて調べた。

VOCの各成分の基準値又は目標値及び定量下限値 (ページ時間4分) を表1に示した。また、ページ時間4分における試験液Bの濃度が0.5 µg/Lのクロマトグラムを図3に示した。1,2,3-TCBの保持時間は31.58分で、他のVOC成分に比べて遅く、他のVOC成分のピークと重ならないため、VOC成分はSCAN法、1,2,3-TCBはSIM法での分析が可能であった。1,2,3-TCBについて、ページ時間4分で試験液Bを分析した際、濃度が0.01 µg/Lでは、図2のページ時間4分におけるクロマトグラムと同様にピークは検出されなかった。また、濃度が0.05 µg/LではS/N比が10未満であったため、これらの濃度レベルの分析に際しては、ページ時間4分ではVOCとの同時分析が不可能であった。

試験液Bの濃度が0.1～10 µg/Lにおける1,2,3-TCBの検量線を図4に示した。検量線の直線性は非常に良好 ($R^2=0.9947$) で、濃度が0.1～10 µg/Lの範囲における1,2,3-TCBについては、ページ時間4分で同濃度レベルのVOCとの同時分析が可能であった。また、1,2,3-TCBの定量下限値は0.1 µg/Lで、厚生労働省が設定した目標値20 µg/Lの1/200であった。

より低濃度 (0.1 µg/L未満) の1,2,3-TCBを分析するため、ページ時間が6～10分でVOCとの同時分析が可能かどうかを調べた。ページ時間の検討の結果において、感度が良好であったページ時間を10分とし、試験液Bの濃度0.01 µg/L 及び0.05 µg/Lについて再現性試験 ($n=10$) を行ったところ、1,2,3-TCBについて、濃度0.01 µg/Lの場合は、変動係数が42.3%とばらつきが大きかったが、濃度0.05 µg/Lの場合は、平均値0.053 µg/L、標準偏差0.0036 µg/L及び変動係数が6.6%と良好であった。定量下限値 ($10 \times$ 標準偏差) は0.04 µg/Lと高感度分析が可能であった。また、ページ時間が10分で試験液Bを分析したときの1,2,3-TCBの0.01～10 µg/Lの検量線を図5に示した。検量線の直線性は非常に良好 ($R^2=0.9992$) であった。

しかし、22成分のVOCの分析において、ページ時間10分では、*tert*-ブチルメチルエーテル、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンの濃度5及び10 µg/Lでは、ピークが2つの山に分離す

るという現象が見られた。例として、ページ時間が4分と10分における5 µg/Lの*tert*-ブチルメチルエーテルのクロマトグラムを図6に、5 µg/Lのクロロホルムのクロマトグラムを図7に示した。これらの物質において、ピークが2つの山に分離するという現象は、ページ時間が6分、8分でも見られた。実試料では、クロロホルム等は5 µg/L以上検出されることもあり、ページ時間を6～10分で分析した場合は、これらの物質の定量に大きな影響を及ぼすと思われる。このため、22成分のVOCと1,2,3-TCBの同時分析においては、ページ時間は4分が妥当であると思われた。

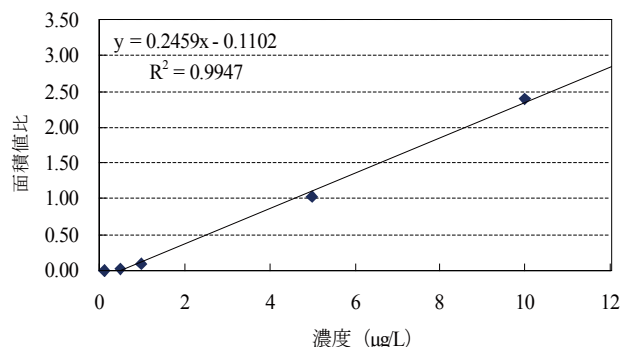


図4. 1,2,3-TCBの検量線 (0.5～20 µg/L) (ページ時間 : 4分)

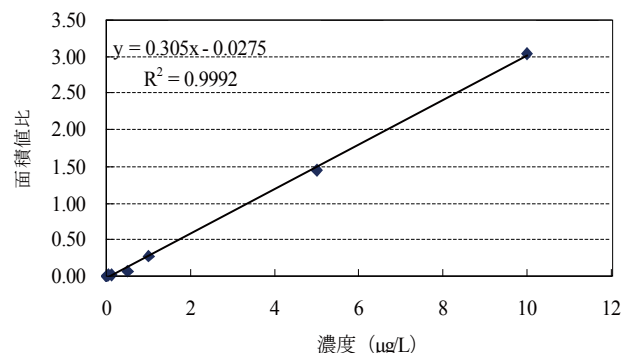


図5. 1,2,3-TCBの検量線 (0.01～10 µg/L) (ページ時間 : 10分)

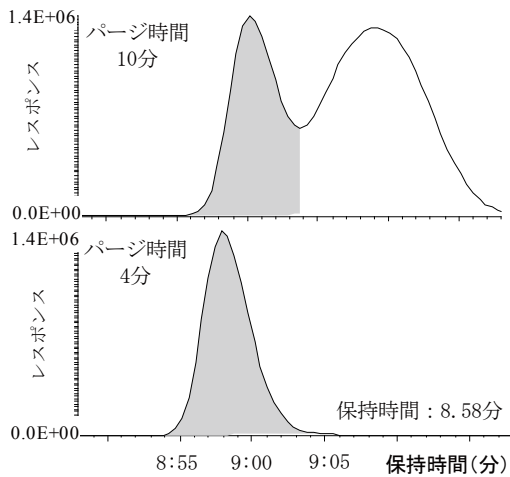
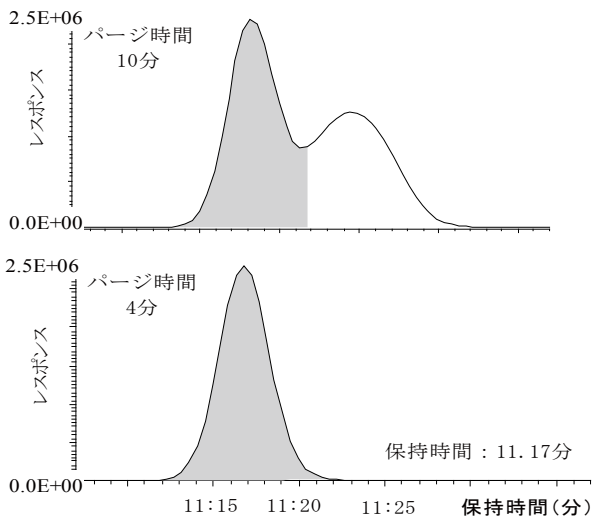
図6. *tert*-ブチルメチルエーテル(5 µg/L)のクロマトグラム

図7. クロロホルム(5 µg/L)のクロマトグラム

3. 多摩川水系の河川水と多摩地区の飲用井戸における実態調査

多摩川水系の河川水11地点及び多摩地区の飲用井戸（塩素消毒なし：71地点、塩素消毒あり：14地点）における実態調査の結果を表4に示した。本調査では、1,2,3-TCBをより低濃度まで測定するため、ページ時間を10分として分析を行った。その結果、1,2,3-TCBの測定値は、すべての調査地点において定量下限値の0.04 µg/L未満であった。今回、多摩川水系と多摩地区の飲用井戸の調査においては1,2,3-TCBは検出されなかったが、今後、東京都島しょや都内専用水道について、1,2,3-TCBの実態調査を実施し、その結果をまとめる予定である。

表4. 多摩川水系の河川水及び飲用井戸における実態調査結果

水試料	調査地点・測定回数	1,2,3-TCB
河川水	11地点・1回	ND
飲用井戸	塩素消毒：無	71地点・1回
	塩素消毒：有	14地点・3回
		ND

ND：0.04 µg/L未満

ま と め

平成24年3月25日付で水道水質検査の要検討項目に新たに追加された1,2,3-TCBについて、P&T-GC/MS法の最適な分析条件を検討するとともに、22成分のVOCとの同時分析についても検討をした。1,2,3-TCBを低濃度（0.1 µg/L未満）まで定量する場合には、ページ時間8～10分が妥当であった。また、1,2,3-TCBの濃度が0.1～10 µg/Lでは、ページ時間が4分で同濃度レベルのVOCとの同時分析が可能であった。しかし、ページ時間が8～10分では、VOCの濃度が5 µg/L以上になるとVOC成分のピーク形状の悪化等の影響が認められたため、低濃度の1,2,3-TCBの分析は、単独で行う必要があることが分かった。本法は、多摩川水系の河川水及び多摩地区の飲用井戸等の実試料測定において、適用が可能であった。

文 献

- 1) 環境省：物質に関する基本的事項 [6] 1,2,3-トリクロロベンゼン <http://www.env.go.jp/chemi/report/h21-01/pdf/chpt1/1-2-3-06.pdf> (2013年7月27日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 2) 環境省：要調査項目等 存在状況調査結果 平成17年度_1 http://www.env.go.jp/water/chosa/h17_1.pdf (2013年7月27日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 3) 環境省：要調査項目等 存在状況調査結果 平成17年度_2 http://www.env.go.jp/water/chosa/h17_2.pdf (2013年7月27日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 4) 環境省：要調査項目等 存在状況調査結果 平成18年度 <http://www.env.go.jp/water/chosa/h18.pdf> (2013年7月27日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 5) 厚生労働省健康局水道課：平成23年度第1回水質基準逐次改正検討会 資料3 <http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r985200000263ac-att/2r985200000263fg.pdf> (2013年7月27日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 6) 厚生労働省健康局水道課：「「水道水質管理計画の策定に当たっての留意事項について」の一部改正について」 <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120307-9.pdf> (2013年7月27日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）平成12年12月
- 8) 川元達彦, 矢野美穂, 森田寛子, 三橋隆夫：兵庫県健康研 研究報告, 第4号, 40-45, 2013

Investigation of Analytical Method for 1,2,3-Trichlorobenzene in Aquatic Environments

Teruaki KINOSHITA^a, Toshinari SUZUKI^a, Mitsugu HOSAKA^a and Dai NAKAE^a

On March 5, 2012, the Ministry of Health, Labour and Welfare in Japan added 1,2,3-trichlorobenzene (1,2,3-TCB) to the water quality item list, which then required further information. We investigated an analytical method for 1,2,3-TCB by gas chromatograph-mass spectrometer equipped with purge and trap injector (PT-GC/MS) in order to establish a simultaneous detection method of 1,2,3-TCB with 22 volatile organic compounds (VOCs).

The sensitivity of the analysis in water samples by PT-GC/MS depended on the purge time and water sample volume. In order to detect 1,2,3-TCB at the concentrations of 0.01-0.5 µg/L with sample volumes of 5 mL, it was necessary to set purge times of 8-10 minutes. 1,2,3-TCB and 23 VOCs at concentrations of 0.5-20 µg/L were measured together by using purge times of 4 minutes. In the case of purge times of 6-10 minutes, one peak of the VOCs with shorter retention time was divided into two peaks at the concentrations higher than 5 µg/L. These results suggest that it is necessary to set an appropriate purge time according to the concentration of the analytes in the water samples for the simultaneous analysis of 1,2,3-TCB and 22 VOCs by PT-GC/MS.

A survey of 1,2,3-TCB in aquatic environments in the Tama district in Tokyo, Japan, was conducted by using this analytical method in 2012. Eleven water samples from the Tama river and 85 water samples from private wells were analyzed. The concentration of 1,2,3-TCB in those water samples was lower than the quantification limit of 0.04 µg/L.

Keywords: 1,2,3-Trichlorobenzene, Volatile Organic Compound(VOC), GC/MS, Purge time, TAMA river, Drinking well

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan