

<報 文>

トリハロメタン生成能への マイクロ固層抽出法 (SPME) の適用と応用*

仲 谷 元 伸**・小 西 裕 絵**
松 原 利 一**・吉 村 恵 史**

1. はじめに

近年、水道水源を取り巻く環境の複雑化に伴い、水道水中の微量有機物質の存在およびその影響が論議的になっており、注目を集めている。これを受けてトリハロメタン(表1)に関しても、平成7年4月の特定水道利水障害防止のための水道水域の保全に関する特別措置法(水道水源法)に基づく特定排水基準に関わる範囲等についての中央環境審議会答申のなかで測定すべき項目として明確に述べられている。一方、現在揮発性有機化合物を分析する場合には、一般的に溶媒抽出法、ヘッドスペース法、パージ・トラップ法のいずれかが広く採用されている。しかし、これらの手法においては、調整時間が長い、操作が煩雑、コストが高い、カラムが汚染されやすいなどいくつかの欠点も合わせ持っている。

近年開発されたマイクロ固層抽出(SPME; Solid Phase Micro Extraction)法では、抽出溶媒が不要であるため、人体に有害な有機溶媒の使用量を最低限に抑制することができ、また単純な操作でかなり精密な測定を可能にすることが知られているが、現在までその適用対象はほとんどが農薬等比較的高分子量の揮

発性有機化合物に限られており、トリハロメタン等揮発性有機化合物に関する適用例はわずかなものにとどまっている。

そこで、今回われわれはこのマイクロ固層抽出(SPME)法を用いてトリハロメタン生成能測定への導入を検討し、さらに実際に大阪府下の水道水についても多少なりとも適用を試みた。

2. 導 入

トリハロメタンとは、もっとも簡単な炭化水素であるメタンの水素4つのうち3つが塩素、臭素、よう素、フッ素のハロゲン原子に置換した化合物の総称(図1)であり、発がん性の疑いがある。一般には水の塩素処理によって水中に含まれる有機物と塩素が反応してク

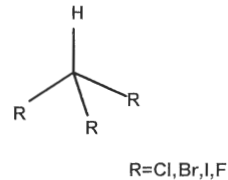


図1 トリハロメタンの構造式

表1 トリハロメタン各物質の物性

トリハロメタン	化学式	分子量	沸点(°C)	密 度
クロロホルム(トリクロロメタン)	CHCl ₃	119.39	61.2	1.489 (15°C)
ブロモジクロロメタン	CHBrCl ₂	163.83	90.1	2.006 (15°C)
ジブロモクロロメタン	CHBr ₂ Cl	208.29	120	2.226 (20°C)
ブロモホルム(トリプロモメタン)	CHBr ₃	252.75	149.6	2.902 (15°C)

*Utility and Application of SPME for Ability of Producing Trihalometane

**Motonobu Nakatani, Hiroe Konishi, Toshikazu Matsubara, Keiji Yoshimura (大阪府公害監視センター 水質検査課) Water Analysis Section, Environmental Pollution Control Center, Osaka Pref.

表2 トリハロメタン標準溶液成分表

	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	ブロモホルム
含有量 (ppm)	2,000	1,000	4,000	20,000

クロロホルムが得られ、また、別に水中に含まれる臭化物イオンの存在によってブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムが生成する。しかし、よう素、フッ素の置換した化合物はほとんど生成しない。臭化物イオンは自然的には海水（約68mg/l混入）、人工的には作物の土壌くん蒸剤として用いられる臭化メチル、食品添加物として用いられる臭素酸カリウム、食品加工等に用いられる岩塩に含まれる臭素などがある。なお、水の塩素処理ではハロ酢酸等のトリハロメタン以外の化学物質も生成することが知られている。

そこでこれらを踏まえ、当報告においては上述のトリハロメタン4物質（表1）について、SPMEの検討を行うこととした。

3. 実験方法

3・1 試 薬

トリハロメタン標準溶液としては、和光純薬 Trihalomethane Standard Solution メタノール溶液（各化合物含有量は表2）を使用し、内部標準液は、和光純薬 4 Fluorobenzene (is) Solution メタノール溶液（1,000ppm）をメタノールで10倍希釈して、100ppm溶液に精製したものをを用いることとした。また、その他メタノール、精製水等は和光純薬トリハロメタン測定用の試薬を使用した。

3・2 トリハロメタン生成能サンプル溶液

（特定排水基準に関わる検定方法を定める環境庁告示 平成7年6月批准）

ジヒドロキ安息香酸（DHBA）2mgと臭化物イオン標準溶液（1,000ppm）2mlを2lの精製水に溶かし、20℃で暗所に1日放置した後、次亜塩素酸ナトリウム（NaClO；factor 0.99）を140 μ l加える。（溶液中のNaClO濃度は約4ppm）その後、再び20℃で暗所に24時間放置したもの（残留塩素濃度は2ppm）。

3・3 器 具

今回の実験では、種々のSPME Fiber Assemblyについてトリハロメタンに対する抽出能の比較を行うため、以下の5種のファイバーを採用した。

- ポリアクリレート（PA）85 μ m
- ポリジメチルシロキサン（PDMS）100 μ m および 7 μ m

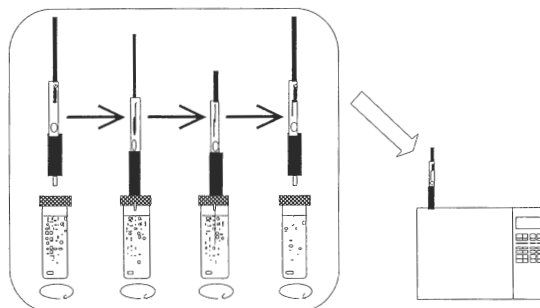


図2 SPME分析方法

- Carbowax/ジビニルベンゼン（PEG/DVB）65 μ m
- ポリジメチルシロキサン/ジビニルベンゼン（PDMS/DVB）65 μ m

（すべてSUPELCO製）

3・4 SPME分析方法

バイアルびん（2ml容）にテフロン回転子および試料水1.5ml、内部標準溶液（100ppm）1.5 μ lを入れ、セプタムで密栓した。次にマグネティックスターラーで攪拌しながらSPMEを挿入し、試料中にファイバー部を露出させて20分間室温で放置することにより、吸着を行った。放置後、ファイバーを格納しSPMEをバイアルから抜き取り、直ちにGC/MSのインジェクションポートに注入し、ファイバーを露出させ分析を開始した。そして、露出後6分直前に再びSPMEをGC/MSから抜き取り、上記の操作を繰り返した（図2）。

3・5 装置および分析条件

GC/MSの装置および分析条件を以下に示す。

装置 GC：HP 5970，MS：日本電子 AutoMass 50，カラム：GL Science AQUQTIC（60m \times 0.25mmi. d. 1.0 μ m）

分析条件 キャリアーガス：He10psi，オープン温度：40℃（4.0min）-12℃/min-200℃（6.0min），注入口温度：250℃，注入方法：スプリットレス，パージオフ時間：6.0min，注入量：4 μ l，イオン源温度：210℃，イオン化電圧：60eV，モニターイオン（m/Z）：99, 97（クロロホルムおよびブロモジクロロメタン）137, 135（ジブロモクロロメタン）185, 183（ブロモホルム）70, 94（フルオロベンゼン）

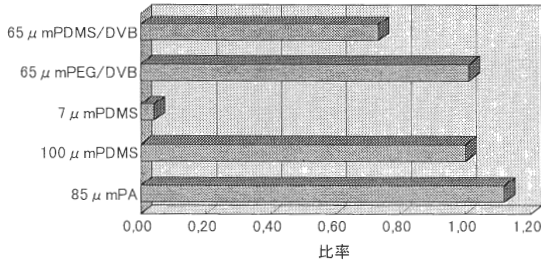
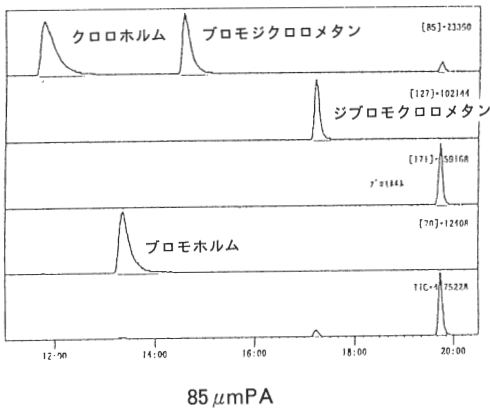


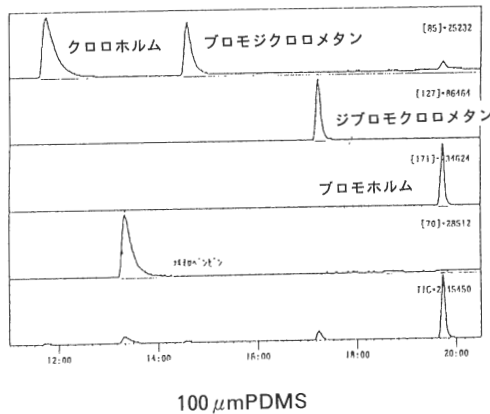
図3 ファイバーの性能比較表

表3 各種ファイバーの感度比
(100μmPDMSにおけるクロロホルムのピーク高を1とする)

SPME ファイバー	比率
85 μm PA	1.12
100 μm PDMS	1.00
7 μm PDMS	0.04
65 μm PEG/DVB	1.01
65 μm PDMS/DVB	0.73



85 μm PA



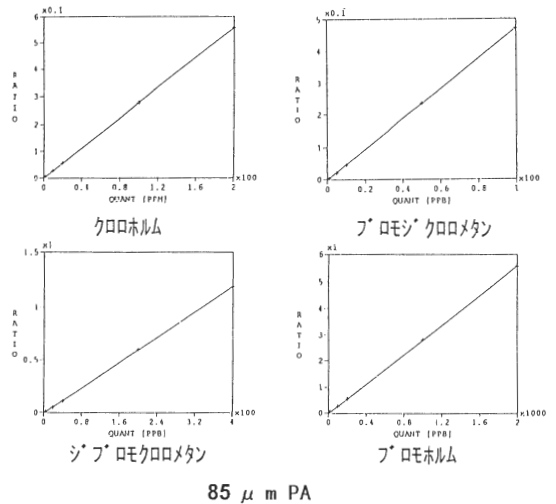
100 μm PDMS

図4 85μmPA および100μmPDMS のクロマトグラム

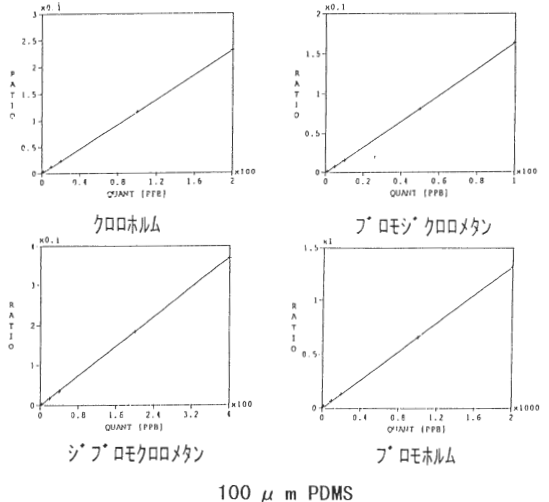
4. 結果と考察

4.1 5種のファイバーのトリハロメタンに対する性能比較

2mlの精製水にトリハロメタン標準溶液(クロロホルムについては2,000ppm) 3μlを添加し(クロロホルムの水中濃度 4ppm), 各2~4回の繰返し測定により5種のファイバーの評価を行った。100μmPDMSにおけるクロロホルムのピーク高を1とした感度比を表3, 図3に示した。65μmPEG/DVBおよび65μmPDMS/DVBは感度にかかなりのバラツキが確認され, また7μmPDMSは著しく低感度であったため, 以下では85μmPA および100μmPDMSについてさらに詳細な検討を試みることにした。



85 μm PA



100 μm PDMS

図5 85μmPA および100μmPDMS の検量線

4・2 検量線および検出限界

85 μ mPA および100 μ mPDMS によるトリハロメタン標準溶液（クロロホルムについて200ppb）のクロマトグラムを図4に示し、トリハロメタン4物質の各々の検量線を図5に示した。この方法では、トリハロメタン4物質に対する検出限界は、両ファイバーとも200ppt前後であることが確認された。

4・3 85 μ mPA の精度測定

85 μ mPA を用いて、トリハロメタン標準溶液（クロロホルム20ppb）を5回繰返し測定をおこない、精度評価を行った（表4）。これより、85 μ mPA は、トリハロメタンに対してかなり精度が高いことが確認された。

4・4 実試料への適用

本方法を用いて、調製したトリハロメタン生成能サ

表4 85 μ mPA の精度測定結果

	クロロホルム	プロモジクロロメタン	ジプロモクロロメタン	ブロムホルム
平均(μ g/l)	19.62	9.89	39.81	197.08
中央値(μ g/l)	19.63	9.87	40.30	200.33
真値(μ g/l)	20.00	10.00	40.00	200.00
標準偏差	0.33	0.15	1.61	6.51
信頼区間(95.0%)	0.41	0.18	2.00	8.08

表5 トリハロメタン生成能サンプル溶液測定結果
(単位 ppb)

	85 μ mPA	100 μ mPDMS	ヘッドスペース
クロロホルム	244.3	243.1	244.0
プロモジクロロメタン	135.2	133.0	134.2
ジプロモクロロメタン	92.5	93.6	93.1
プロモホルム	41.9	42.1	42.1

表6 事業場排水の85 μ mPA とヘッドスペース法との比較 (単位 ppb)

事業場名	1		2		3		4		5		6	
	SPME	H.S.	SPME	H.S.	SPME	H.S.	SPME	H.S.	SPME	H.S.	SPME	H.S.
クロロホルム	5.6	5.7	1.9	2.0	2.8	2.5	4.9	4.7	2.5	2.9	4.6	4.9
プロモジクロロメタン	2.1	1.8	N.D.	N.D.	1.0	0.8	1.5	1.2	3.4	3.3	N.D.	N.D.
ジプロモクロロメタン	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.7	4.8	N.D.	N.D.
プロモホルム	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.4	1.4	N.D.	N.D.

ンプル溶液（高濃度）と実際の事業場排水（低濃度）を測定し、ヘッドスペース法との比較実験を行った。（表5、表6）ここで、事業場排水のクロロホルムについては、85 μ mPA とヘッドスペースとの相関関数をプロットしたところ（図6）、相関係数 $R^2=0.9857$ とかなり高い値が得られた。すなわち、高濃度、低濃度とも85 μ mPA とヘッドスペース法についてかなり近似した値が得られたことは、SPME 法の実際の分析への導入可能性を十分示唆するものであると考えられる。

4・5 水道水への応用

大阪府北部（寝屋川市）、大阪府中部（大阪市）、大阪府南部（和泉市）3地点の水道水を採取し（採取場所表7）、85 μ mPA および100 μ mPDMS を用いて水道水中に含まれるトリハロメタンの量を測定した（表8）。

4・6 85 μ mPA の抽出率

クロロホルムの水中濃度10ppb で4回繰返し実験を行い、絶対応答値と標準溶液の注入との比較から85 μ mPA の抽出率を求めた。その結果、抽出率は10%以下であることが確認された。

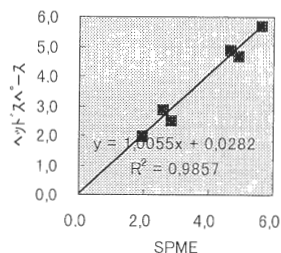


図6 相関関数

表7 水道水採取場所

	大阪府北部	大阪府中部	大阪府南部
採取地点	寝屋川市 松屋町	東成区中道 公害監視 センター	和泉市 山荘町
浄水場	大阪府 村野浄水場	大阪市 柴島浄水場	大阪府 村野浄水場
浄水場取水地点	枚方市磯島	大阪市柴島	枚方市磯島

表8 各地点における水道水の測定結果（単位 ppb）

分析 方法	大阪府北部		大阪府中部		大阪府南部		水道水質 基準値
	85μmPA	100μmPDMS	85μmPA	100μmPDMS	85μmPA	100μmPDMS	
クロロホルム	34.3	34.4	18.9	19.3	17.7	17.8	60.0
ブロモジクロロメタン	12.1	12.2	9.6	9.7	8.3	7.9	30.0
ジブロモクロロメタン	2.3	2.3	3.0	3.0	2.3	2.3	100.0
プロモホルム	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	90.0

5. 結 論

今回、SPMEによるトリハロメタン測定への種々の考察から、85μmPAおよび100μmPDMSの揮発性有機化合物実試料への導入に対する一定の可能性が示されたように思われる。しかし、今段階では抽出率は10%以下とかなり低い値を示している。このことより、塩析を用いることや、より効果的な抽出操作を検討することで、より微量の検出が可能になると考えられるなど、まだまだ実用に向けての課題は多い。実際、SPMEは操作性に優れているため、測定方法さえ確立

すればさまざまな化学物質に対してファイバーを選択するだけで、ほぼ同一の操作で幅広くしかも高感度に分析を行うことができる。それゆえ、今後のさらなる検討が期待されるところである。

— 文 献 —

- 1) 奥村 為男 第18回公害監視センター所内研究・業務発表会 H. 7. 12
- 2) トリハロメタン生成能に係わる分析方法マニュアル 環境庁水質保全局水質規制課 H. 8. 3
- 3) 日本水道協会 上水試験方法