

加熱脱着 GC/MS による緊急時における環境汚染物質の ナノレベル多成分同時分析の検討

山口県環境保健センター 環境科学部
梅本 雅之・中川 史代・藤井 千津子・杉山 邦義・阿座上 憲勝

Development of the Method for the Identification of Environmental Pollutants in the Case of Emergency
at the Level of ng/m³ by Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Masayuki UMEMOTO・Fumiyo NAKAGAWA・Chizuko FUJII・Kuniyoshi SUGIYAMA・Kensho AZAKAMI
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

はじめに

事故等により大気中に放出された環境汚染物質は、その種類や排出量が不明なため、人の健康や生活環境への影響を予測することが困難である。したがって、このような緊急時には、どのような環境汚染物質が大気中に存在しているかを、いち早く分析することが求められる。

山口県内で事故等による環境汚染が発生した場合「環境汚染に係る事故等対応の手引き（平成 19 年 4 月、山口県環境生活部環境政策課）」に基づき、健康福祉センターに配備されているテドラーバッグを用いて大気試料の採取を行うこととされている。

そこで、バッグに採取された大気の大気濃縮が可能な加熱脱着導入装置付き GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）を用い、環境汚染物質を簡単な操作で高感度かつ高精度に多成分同時分析する手法を検討した。

分析方法

標準試料により加熱脱着条件及び GC/MS 分析条件を検討し、次の結果が得られた。

1 分析カラム

悪臭苦情の典型的な物質である硫黄化合物や、山口県での使用量が多い揮発性有機塩素系化合物を視野に入れ、広範囲の化学物質の多成分同時分析を目指して、微極性～中極性のカラムである

J&W Scientific DB-624 (30m×0.25mm,1.4 μm) を用いた。

2 加熱脱着条件

使用機種: GERSTEL TDS3/CIS4

TDS(Splitless): 20°C(1.0min)→60°C/min→260°C(1min)

Transfer Temp: 280°C

CIS(バルブ・ベント): -150°C→12°C/sec→270°C(2min)

ベント流量: 50mL/min

インサート: 石英ウール充填型

3 GC/MS 測定条件

使用機種: Agilent 6890GC/5973inertMS

カラム升温条件: 40°C(1min)→4°C/min→140°C→20°C/min
→200°C

インターフェース温度: 200°C イオン源温度: 250°C

検出モード: SCAN イオン化電圧: 70eV

イオン化電流: 300 μA

4 捕集管

緊急時における大気試料は、通常 10～30L のテドラーバッグで採取され、当所に搬入される。このバッグ内の大気試料を濃縮導入するため、捕集管として、

Tenax TA (180mg : Supelco 社・ガラス製捕集チューブ) を用いた。なお、夏季など気温の高い条件では、市販の保冷剤を用いて結露しない程度に捕集管の予備冷却を行ったうえで、サンプリングバッグ等から吸着操作を行うことにより、沸点の低い化合物に対して好結果が得られた。

結果と考察

1 硫黄化合物の分析

吸着性の強い硫黄化合物については、インターフェース部の極めて短い本システムによる分析が有効と考え、悪臭防止法の規制対象物質（特定悪臭物質）である硫化

水素, メチルメルカプタン, 硫化メチル及び二硫化メチルの 4 種類の硫黄化合物を分析対象とした. 図 1 に硫黄化合物の分析結果を示す. 標準試料はパーミエーションチューブ (GASTEC P-4, P-71-H, P-74-H, P-73-H) 及びパーミエーター (GASTEC PD-1B) を用いて調製し, ガスタイトシリンジを用いて 5mL 分取し, 窒素 (N₂ Zero-U) 気流下で捕集管に吸着させた.

揮発性の高い硫化水素 (H₂S : b.p.=−60.3°C) では捕集効率は十分でなかったが, メチルメルカプタン (CH₃SH : b.p.=5.95°C), 硫化メチル (CH₃SCH₃ : b.p.=37.5~38°C) 及び二硫化メチル (CH₃SSCH₃ : b.p.=109.5°C) では, 10L 程度濃縮捕集を行えば, 嗅覚検出閾値を下回る検出感度が得られるものと推測される.

なお, クロマトグラム上には他に, アセトニトリル, ジクロロメタン, ヘキサン及びトルエンのピークがみられたが, これらは実験室内で使用している溶媒からの汚染と考えられる.

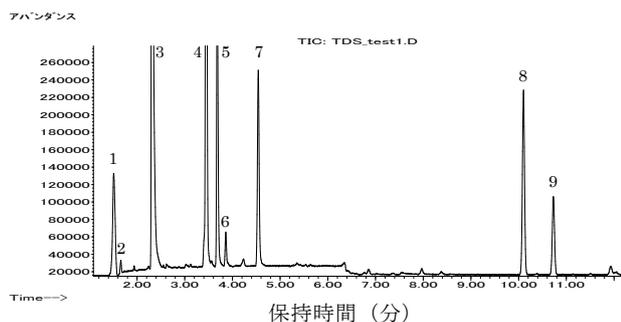


図 1 硫黄化合物標準ガスのクロマトグラム

- 1:CO₂ 2:H₂S 6.6ppm×5mL 3:CH₃SH 6.1ppm×5mL
4:CH₃-S-CH₃ 1.1ppm×5mL 5:CH₃CN 6:CH₂Cl₂
7:Hexane 8:CH₃-S-S-CH₃ 0.072ppm×5mL 9:Toluene

2 VOC 標準ガスの分析

当所では, 大気汚染防止法に基づき有害大気汚染物質の測定を実施しているが, この対象となっている VOC について, 本システムによる分析を試みた.

図 2 及び表 1 に VOC 分析結果を示す. VOC 標準試料は 44 種類の VOC を含む HAPs-J44 (1ppm : 住友精化製) をガスタイトシリンジを用いて 10mL 分取し, 窒素 (N₂ Zero-U) 気流下で捕集管に吸着させた.

SCAN 分析ライブラリ検索によって, ほとんどの標準化合物が確認された. フロン 114 とクロロメタン, 1,1-ジクロロエチレンとフロン 113, o-キシレンとスチレンなど, 一部でピークの分離が十分でない化合物が認められた. これは, 有害大気汚染物質分析の公定法では昇

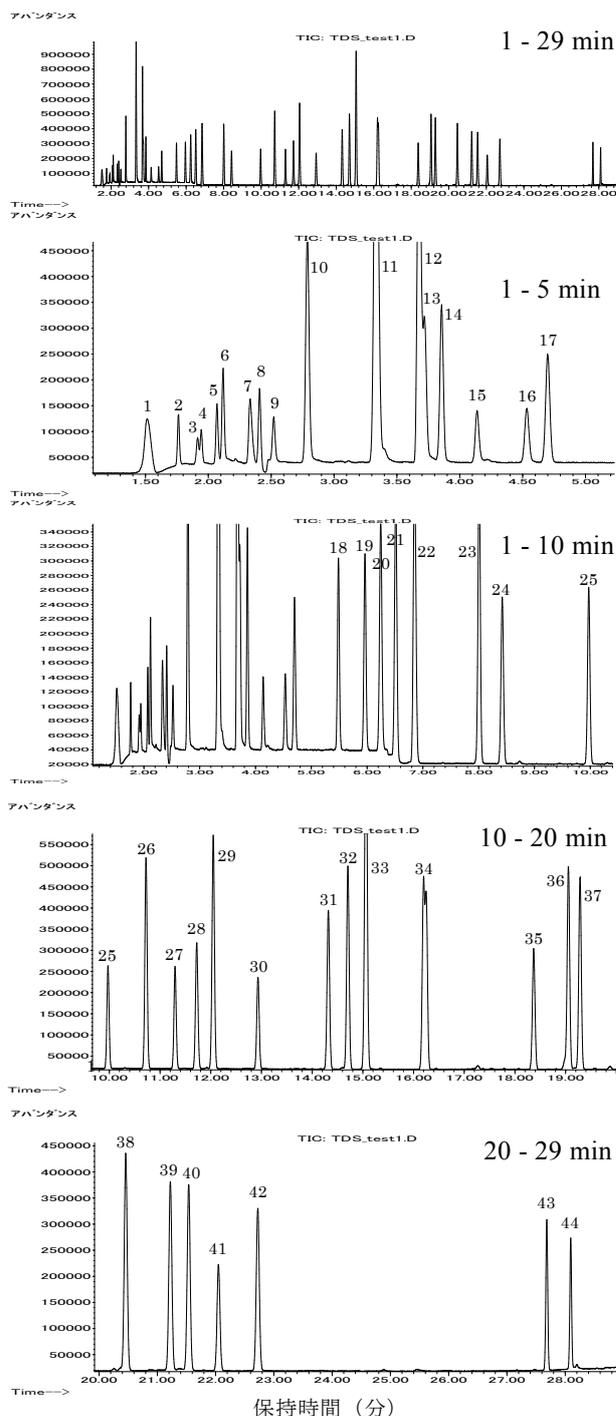


図 2 VOC 標準ガスのクロマトグラム

- 1) 図中の番号 (1-44) は表 1 の番号に対応している.
- 2) 標準ガス (HAPs-J44) 1ppm × 10mL

温時間を 60 分程度として十分な分離を確保しているが, 今回は迅速な分析を目的としているため, 昇温に要する時間を 29 分に設定していることが一因と考えられる.

また, 標準ガスに含まれていないメタノールやヘキサンが検出されたのは, 実験室内で使用している溶媒からの汚染と考えられる.

表1 VOC標準ガスの分析結果

注) 括弧書きの物質は、標準ガスに含まれていない物質を表す。

No	化合物名	No	化合物名
1	(carbon dioxide)	23	trichloroethylene
2	CFC-12	24	1,2-dichloropropane
3	CFC-114	25	cis-1,3-dichloropropene
4	chloromethane	26	Toluene
5	vinyl chloride	27	trans-1,3-dichloropropene
6	1,3-butadiene	28	1,1,2-trichloroethane
7	(methanol)	29	tetrachloroethylene
8	bromomethane	30	1,2-dibromoethane
9	Ethyl chloride	31	Chlorobenzene
10	CFC-11	32	Ethylbenzene
11	1,1-dichloroethylene+CFC-113	33	m-xylene + p-xylene
12	(acetone)	34	o-xylene + styrene
13	3-chloro-1-propene	35	1,1,2,2-tetrachloroethane
14	dichloromethane	36	4-ethyltoluene
15	acrylonitrile	37	1,3,5-trimethylbenzene
16	(hexane)	38	1,2,4-trimethylbenzene
17	1,1-dichloroethane	39	m-dichlorobenzene
18	cis-1,2-dichloroethylene	40	p-dichlorobenzene
19	chloroform	41	Benzylchloride
20	1,1,1-trichloroethane	42	o-dichlorobenzene
21	carbon tetrachloride	43	1,2,4-trichlorobenzene
22	benzene + 1,2-dichloroethane	44	hexachlorobutadiene

3 揮発性有機塩素系化合物(クロロプレン)の分析

山口県内では、塩水の電気分解による苛性ソーダ製造時に副生物として得られる塩素ガスを用いて種々の有機塩素系化学物質が製造、使用されており、事故等が発生した場合、このような物質が漏洩する可能性が想定される。

県内で使用されている有機塩素系化学物質のうち、クロロプレン(Chloroprene, IUPAC名=2-chloro-1,3-butadiene, C_4H_5Cl , b.p.=59.4°C, CASNo.=126-99-8)は合成ゴム原料であり、吸着性が高く分析が比較的困難な物質と考えられ、上述したVOCの分析用標準ガスにも含まれていない。そこで、本システムによるクロロプレンの高感度、高精度分析を試みた。

クロロプレン標準試料は、AccuStandard社製標準試料(1.0mg/mL in MeOH)をメタノールで順次希釈して調製した。マイクロシリンジで必要量採取して捕集管に添加した後、窒素(N_2 Zero-U)気流下で溶媒(メタノール)を除去した。なお、捕集管等の接続にシリコンチューブを用いると、コンタミネーションと思われるピークが数多く現れたため、チューブ接続を出来るだけ用いないことが望ましい。チューブ接続が必要な場合は、バイトン製チューブを必要最低量用いた。

図3にSCAN分析のクロマトグラム、図4にSIM分析のクロマトグラムを示す。SIM分析のモニターイオンとして、 $m/z=88$ (定量用)、 $m/z=90$ 、53(確認用)を用いた。

図5に、SCAN分析とSIM分析における検量線を示す。いずれも、十分な直線性($R^2=1$)を示した。

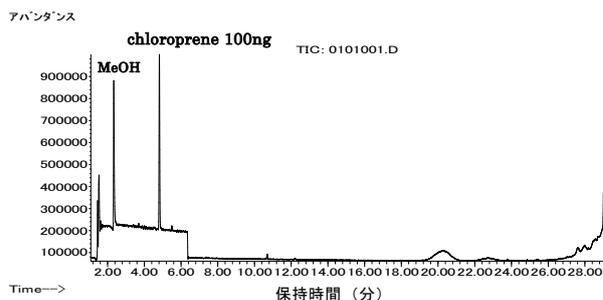


図3 クロロプレン(SCAN分析)のクロマトグラム

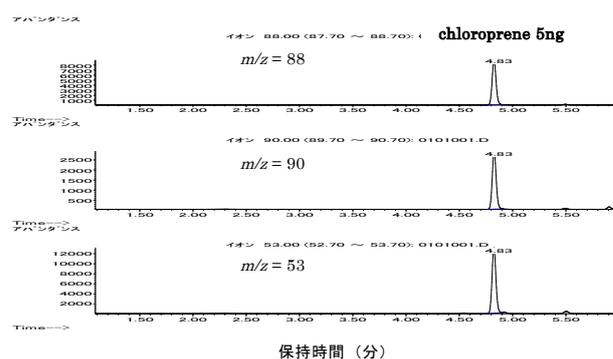


図4 クロロプレン(SIM分析)のクロマトグラム

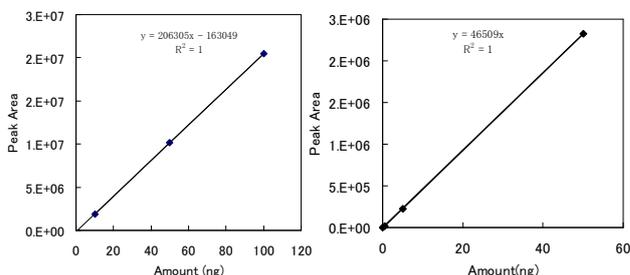


図5 クロロプレンの検量線

左図: SCAN分析(10ng~100ng)

右図: SIM分析(50pg~50ng)

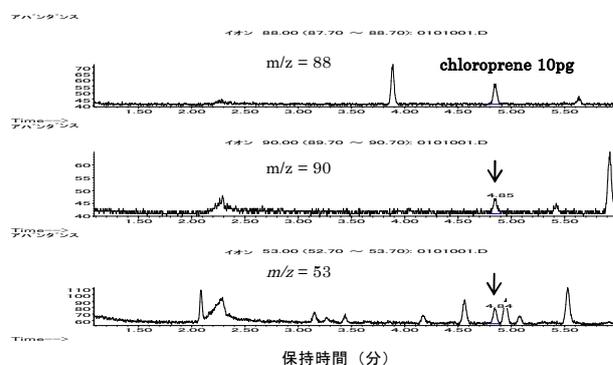


図6 クロロプレン(定量下限算出)のクロマトグラム

表 2 クロロプレンの繰り返し
分析による定量下限値の算定結果

物質名	クロロペン
添加溶液濃度	10pg/ μ L
添加液量	1 μ L
クロロペン量	10pg
結果 1 (pg)	8.3
結果 2 (pg)	8.3
結果 3 (pg)	9.3
結果 4 (pg)	10.2
結果 5 (pg)	9.7
平均値 (pg)	9.2
標準偏差 (pg)	0.85
CV (%)	9.3
3 σ = IDL (pg)	3
10 σ = IQL (pg)	9

SIM 分析において、クロロペン 10pg の 5 回繰り返し分析データから、検出下限値 (IDL) は 3pg (3 σ)、定量下限値 (IQL) は 9pg (10 σ) と見積もられた (図 6, 表 2)。

したがって、大気 10L を濃縮することによる検出下限値は 0.3ng/m³ と推定される。

4 実験室内大気の実験結果

数多くの有機溶媒を使用するため、汚染が顕著であると思われる実験室内大気の実験を行った。図 7 に実験室内大気を 156.8L 濃縮捕集した場合のクロマトグラムを示す。

実験室内で多用される溶媒である、メタノール、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、ヘキサン、ベンゼン、ヘプタン、酢酸、トルエン、1-ペンタノール、エチルベンゼン、キシレンなどのピークが認められた。

化合物の同定には、使用機器の 5973inertMS に付属するソフトウェア「ChemStation」のライブラリ検索機能を使用した。化合物同定のためのアルゴリズムとして PBM (Probability-Based-Matching: 確率に基づく照合) アルゴリズムを使用しており、ライブラリ (NIST Rev.D.04.00, Oct. 2002) には、約 10 万 8,000 種の化合物が登録されている。なお、最新版の付属ライブラリでは約 19 万物質、市販品では約 30 万物質のマススペクトルが利用可能である。

5 環境大気の実験結果

事故等の緊急時において排出された環境汚染物質をスクリーニングにより推定するためには、バックグラウンド大気 (異状がない時の通常大気) に含まれる化学物質の把握が必要である。そこで、工場等の大規模発生源が

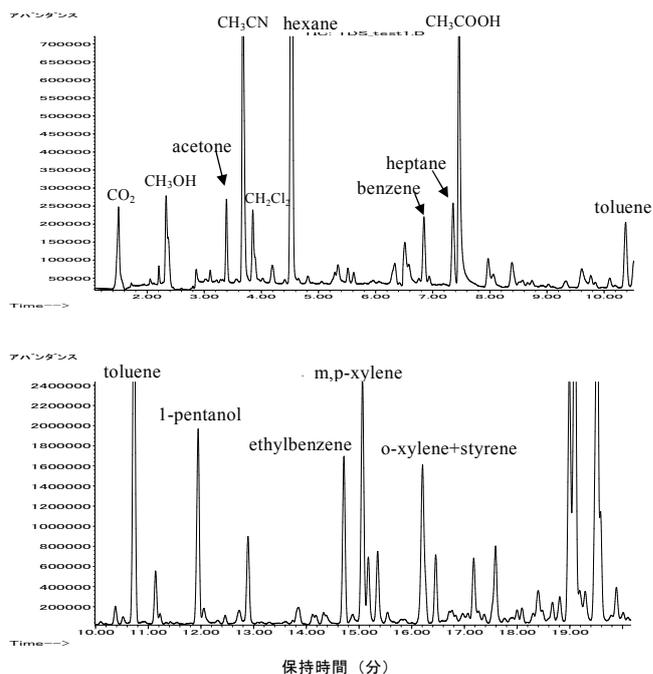


図 7 実験室内大気の実験結果
吸引速度: 0.1L/min 大気採取量: 156.8L

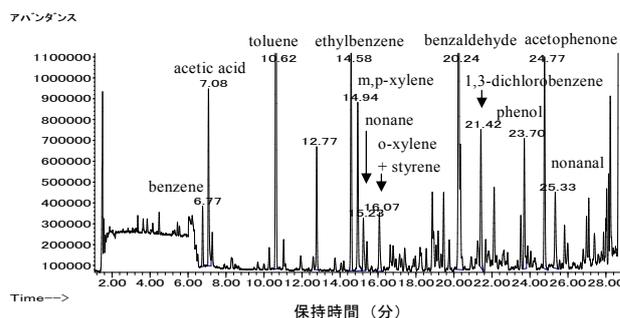


図 8 環境大気の実験結果
吸引速度: 0.1L/min 大気採取量: 143.5L
採取場所: 山口県環境保健センター大歳庁舎敷地内

近隣にないため比較的汚染の少ないと考えられる山口県環境保健センター大歳庁舎 (山口市朝田) 敷地内で環境大気のサンプリングを行い、本システムによる分析に供した。

図 8 に環境大気を 143.5L 濃縮捕集した場合のクロマトグラムを示す。ベンゼン、酢酸、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、ノナン、ベンズアルデヒド、ジクロロベンゼン、フェノール、アセトフェノン、ノナナル等のピークがライブラリ検索により高い一致率で認められた。

6 サンプリングバッグの保存性の検討

県内で事故等による環境汚染が発生した場合、健康福祉センターに配備されているテドラーバッグを用いて大気試料の採取を行うこととしている。

テドラーバッグはフッ化ビニル(PVF: $(-CH_2-CHF-)_n$) フィルムで作られており、有機溶剤に対して優れた耐性を有し、機械的強度に優れ $-70^{\circ}C$ から $100^{\circ}C$ の広い温度範囲で使用できるため、無機ガスから有機溶剤蒸気のサンプルまで広範囲の使用に適している。しかしながら、現場大気を採取してから環境保健センターへ搬入し、分析を開始するまでに一定の時間を要することから、バッグ表面への化学物質の吸着やバッグ内での分解による濃度減衰が懸念される。

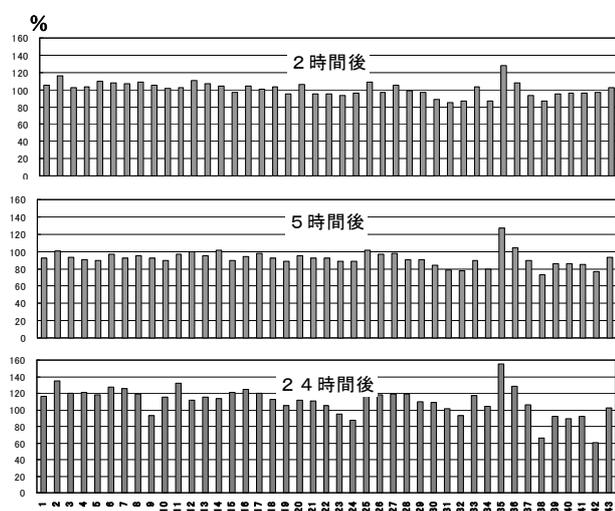


図9 テドラーバッグ内に保存したVOC標準ガス濃度の経時変化(キャニスター内に保存した場合の濃度を100%として算出、横軸番号は下記の表に対応。)

No	化合物名	No	化合物名
1	CFC-12	23	cis-1,3-dichloropropene
2	chloromethane	24	trans-1,3-dichloropropene
3	CFC-114	25	1,1,2-trichloroethane
4	vinyl chloride	26	toluene
5	1,3-butadiene	27	1,2-dibromoethane
6	bromomethane	28	tetrachloroethylene
7	ethyl chloride	29	chlorobenzene
8	CFC-11	30	ethylbenzene
9	acrylonitrile	31	m-xylene + p-xylene
10	1,1-dichloroethylene	32	styrene
11	dichloromethane	33	1,1,2,2-tetrachloroethane
12	3-chloro-1-propene	34	o-xylene
13	CFC-113	35	4-ethyltoluene
14	1,1-dichloroethane	36	1,3,5-trimethylbenzene
15	Cis-1,2-dichloroethylene	37	1,2,4-trimethylbenzene
16	chloroform	38	benzylchloride
17	1,2-dichloroethane	39	m-dichlorobenzene
18	1,1,1-trichloroethane	40	p-dichlorobenzene
19	benzene	41	o-dichlorobenzene
20	carbon tetrachloride	42	1,2,4-trichlorobenzene
21	1,2-dichloropropane	43	hexachlorobutadiene
22	trichloroethylene		

そこで、HAPs-J44(1ppm)標準ガスをEntech社製標準ガス自動希釈装置(Model 4560SL)で500倍希釈して2ppbの標準ガスを調製し、テドラーバッグ内での減衰状況を確認した。容量10Lのテドラーバッグに標準ガスを充填し、2時間、5時間及び24時間後にキャニスター容器に移し、キャニスター捕集-Entech濃縮導入システムにより分析し、2ppbの標準ガスを直接キャニスター容器に導入した結果と比較した。

2時間後や5時間後の分析では、大幅な濃度減衰は認められず、ほとんどの物質で初期濃度の80%以上の濃度を保っていたが、24時間後では高沸点化合物を中心に、初期濃度の60%程度まで減衰していた。

できるだけ迅速に実施することが原則ではあるが、実際には分析機器の調整時間や機材の準備時間、採取現場から分析施設への輸送時間等を要する。上記の結果から5時間以内の分析が理想ではあるが、24時間以内の分析でも、定性分析を行うにあたって大きな支障があるとは考えられない。ただ、あくまでHAPs-J44に含まれる44物質についての結果であり、分解し易い物質や反応性の高い物質については、テドラーバッグによる捕集は困難な場合があることも考慮しなければならない。

まとめ

事故等の緊急時において環境汚染物質を高感度かつ高精度に多成分同時分析する手法として、サンプリングバッグに採取した大気的大量濃縮が可能な加熱脱着導入装置付きGC/MSを用いた方法を検討した。特定悪臭物質に該当する硫黄化合物標準試料、有害大気汚染物質のVOC標準試料、有機塩素系化合物(クロロブレン)標準試料、実験室内大気、及び環境大気に適用し、いずれも良好な結果が得られた。

事故時や苦情発生時に、ライブラリ検索を用いたスクリーニング検査によって環境汚染物質の推定を行うためには、あらかじめ県内各地域で、平常時における大気中化学物質の時間・空間分布を把握する必要があり、引き続きデータの蓄積に努めたい。

本研究は、山口県環境保健センター調査研究事業(平成18~20年度)として実施した。