

[ノート]

## 水中 1, 2, 3-トリクロロベンゼンの P&T-GC/MS 法 による高感度分析法の確立

川元 達彦\*, 矢野 美穂, 森田 寛子, 三橋 隆夫

### Study of a Highly Sensitive Method for Analysis of 1,2,3-Trichlorobenzene in Water Using the P&T-GC/MS

Tatsuhiko KAWAMOTO\*, Miho YANO  
Hiroko MORITA, and Takao MITSUHASHI

*Life Science Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health  
and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

We have established a highly sensitive method for analyzing the concentration of 1,2,3-Trichlorobenzene in water by P&T-GC/MS methods. In order to evaluate the analytical method, we conducted recovery experiments from distilled water, tap water and river water samples. The recovery rates were greater than 90% and the coefficient of variance were under 5%. The determination limits by this method was 0.00003mg/L for 1,2,3-Trichlorobenzene. Furthermore, we conducted a water-quality test using this method for 34 water samples collected from 17 monitoring points in the Hyogo Prefecture. The results indicated that the concentration of 1,2,3-Trichlorobenzene was over a range from N.D. to 0.00007mg/L, and the detection frequency was a low rate of 6%.

#### I はじめに

厚生労働省は、平成24年4月1日付で1,2,3-トリクロロベンゼンを水道水質基準の要検討項目として新しく設定した<sup>1)</sup>。1,2,3-トリクロロベンゼンの毒性として、ラットを用いた反復投与毒性試験では、肝臓、腎臓の重量増加、および肝臓の組織学的変化を認めたこと等<sup>2)</sup>から、その目標値を0.02 mg/L<sup>1)</sup>としている。この他に、平成17年度の環境省「化学物質環境実態調査」<sup>3)</sup>では、1,2,3-トリクロロベンゼンが河川等の淡水の調査地点89のうち6地点で検出され、その最大濃度値 (3 $\mu$ g/L) は基準値等の15%に相当し、国内の水道水からの検出の可能性が考えられたことによる。しかし、水環境中の実態について調査が行われたのは、最近の10年間で1回のみであり、データ

の蓄積が重要となっているが、厚生労働省より1,2,3-トリクロロベンゼンに関する通知法は未だ示されていない状況にある。

本研究では、1,2,3-トリクロロベンゼンが物理化学的性質として揮発性を有することに着目し、水道法での基準項目、水質管理目標設定項目として規制されているトリハロメタン、1,3-ジクロロプロパン等の揮発性有機化合物 (VOC) を測定するページ&トラップ (P&T) - 質量分析計付ガスクロマトグラフ (GC/MS) 法<sup>4)</sup>と同時分析が可能と考えられ、P&T-GC/MS 分析への適用を試み、高感度分析法の確立を行ったので報告する。

また、兵庫県における水道水の安全確保対策に資するため、本分析法を用いて兵庫県水道水質管理計画<sup>5)</sup>に基づく監視地点の実態調査結果についても併せて報告する。

健康科学部

\*別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29

兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター

健康科学部 川元 達彦

#### II 材料と方法

1. 試料等

1. 1 試薬および試料

- 1) 標準物質および内部標準物質：1,2,3-トリクロロベンゼンおよび異性体の構造式を Fig.1 に示す。1,2,3-トリクロロベンゼンは粉末 10.0mg (Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製, 純度 99.7%) を秤量し, メタノールで全量を 10.0mL とし, 1,000mg/L の標準原液を調製した。この標準原液を精製水で希釈し, 各実験に必要な標準溶液を調製した。また, 1,2,3-トリクロロベンゼンの異性体の 1,3,5-トリクロロベンゼンは粉末 10.0mg (和光純薬工業社製, 純度 98.0%), 1,2,4-トリクロロベンゼンは液体 10.0mg (和光純薬工業社製, 純度 98.0%) を秤量し, 同様にメタノールで全量をそれぞれ 10.0mL とし, 1,000mg/L の標準原液を調製した。そして, これらの標準原液を精製水で希釈し, 各実験に必要な標準溶液を調製した。さらに, これらのトリクロロベンゼン類との同時分析に用いた揮発性有機化合物 (VOC) は, 水質基準項目, 水質管理目標設定項目等に設定された 23 成分 (1,1-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, *trans*-1,2-ジクロロエチレン, *cis*-1,2-ジクロロエチレン, クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素, 1,2-ジクロロエタン, ベンゼン, トリクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, ブロモジクロロメタン, *cis*-1,3-ジクロロプロペン, トルエン, *trans*-1,3-ジクロロプロペン, 1,1,2-トリクロロエタン, テトラクロロエチレン, ジブロモクロロメタン, *m*-キシレン, *p*-キシレン, *o*-キシレン, プロモホルム, *p*-ジクロロベンゼン) であり, 市販標準品の 1,000mg/L 含有メタノール標準原液 (関東化学社製) を用いた。1,2,3-トリクロロベンゼンに対する内部標準物質は 1,2,3-トリクロロベンゼン- $d_3$  (CDN Isotopes Com., 98.4%) とした。1,2,3-トリクロロベンゼン- $d_3$  は粉末 10mg を秤量し, メタノールで全量を 10.0mL とし, 1,000mg/L の標準原液を調製した。また, VOC23 成分に対する内部標準物質はフルオロベンゼンおよび *p*-ブロモフルオロベンゼンとし, 市販の 1,000mg/L 含有メタノール標準原液 (関東化学社製) を用いた。
- 2) 精製水：水道水を Elix 装置 (Millipore 社製) の RO 膜を通過させた後, Milli-Q の UV 装置 (Millipore 社製) で精製を行い, 活性炭フィルターでろ過したものをを用いた。
- 3) 水道水は当研究所 3 階の給水栓水より採取したものと, 水道水 1L にアスコルビン酸ナトリウム 10mg を添加して脱塩素した水道水を実験に用いた。
- 4) アスコルビン酸ナトリウム (和光純薬工業社製)
- 5) 有機溶媒等：メタノール, アセトン等は残留農薬試験用 5,000 (和光純薬工業社製) で分析対象物質の分析に影響のないことを確認して用いた。その他の試薬

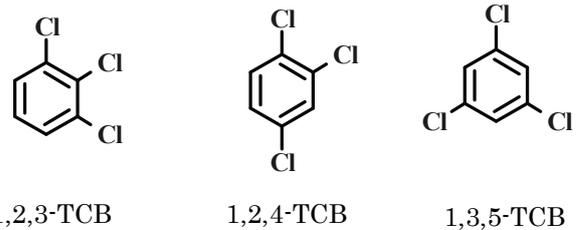


Fig. 1 Structural formulas of Trichlorobenzenes

Formula:  $C_6H_3Cl_3$ , M.W.: 181.45

TCB: Trichlorobenzene

は全て市販の特級品 (関東化学社製) を用いた。

## 1. 2 水試料採取容器

水試料の採取容器は, 容量 44mL の四フッ化エチレン樹脂張りシリコン栓付きスクリューキャップ用ネジロガラス瓶で気密性の高い容器とした。この採水容器は中性洗剤で超音波洗浄を行い, 精製水ですすぎ, さらにアセトンおよびメタノールで洗浄後に乾燥を行い, 使用時まで汚染のない場所で保管した。

## 2. 分析装置

トリクロロベンゼン類および VOC23 成分の分析装置はページ&トラップ (P&T) -質量分析計付ガスクロマトグラフ (GC/MS) とした。P&T 部は GL Science 社製のテクマー-4,000J を, 質量分析計付ガスクロマトグラフは Thermo Fisher Scientific 社製の Trace DSQ を用いた。

## 3. 水中 1,2,3-トリクロロベンゼンの P&T-GC/MS 分析

### 3. 1 P&T 部の分析条件の検討

P&T-GC/MS 法の原理は, 水試料中に不活性ガス (ヘリウム) を通気して水中に存在する揮発成分を強制的に気相中に移動させ, それらの成分をトラップ管 (吸着剤) に一旦保持し, その後加熱脱離させて GC/MS へ導き測定する装置である。このような原理から, 測定条件として, 揮発性成分を水試料 (液相) から気体 (気相) として追い出すためのページ時間, トラップ管に捕集された揮発性成分の脱着のためのデソープ時間, トラップ管のエージング (空焼きによる清浄化) のためのベーク時間が重要となることから, ページ時間を 2~16 分間, デソープ時間を 3~10 分間, ベーク時間を 5~25 分間の範囲で変化させて, 1,2,3-トリクロロベンゼンと VOC23 成分の同時分析に最適な測定条件を検討した。

P&T-GC/MS 測定条件を Table 1 に示す。1,2,3-トリクロロベンゼン分析のための検量線作成 (濃度範囲: 0, 0.0001~0.001mg/L) および定量にあたっては, 揮発性物質に特徴的なイオンを選択 (Selective Ion

Monitoring：SIM法)し、内部標準物質でMSの感度を補正して測定を行った。

なお、本法における揮発性物質の添加回収実験の平均回収率と変動係数は5回の繰り返し実験により求めた。また、添加回収実験に用いた精製水、水道水、水道原水としての河川水の、pH、残留塩素、浮遊物質(SS)は、上水試験方法<sup>9)</sup>に準拠して測定を行った。

### 3.2 トリクロロベンゼン類とVOC23成分の同時分析条件の検討

1,2,3-トリクロロベンゼンと同時分析に用いたVOC23成分は水質基準項目等に設定された23成分とした。内部標準物質は、1,2,3-トリクロロベンゼンに対しては1,2,3-トリクロロベンゼン-d<sub>3</sub>を手動注入(10μg/mL, 22μL)し、VOC23成分に対してはフルオロベンゼンおよびp-ブromofluorobenzeneを自動注入(12.5μg/mL, 10μL)して同時分析を行った。さらに、1,2,3-トリクロロベンゼンの異性体の1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンとの分離についても併せて検討を行った。

## 4. 水道原水および水道水中の1,2,3-トリクロロベンゼンの含有量調査

水道原水および水道水中の1,2,3-トリクロロベンゼン濃度を把握するための実態調査を行った。水試料は兵庫県水道水質管理計画<sup>9)</sup>に基づいた水質監視地点のうち、水質監視17地点(水源種別：湖沼水1地点、河川水6地点、伏流水1地点、浅井戸6地点、深井戸3地点)(Fig. 2)について、2012年6月19日および10月16日に採水した試料を用いた。

各地点の水道原水および水道水の44mLを試料として、3.の方法に従って、内部標準物質1,2,3-トリクロロベンゼン-d<sub>3</sub>を0.22μgを添加したものを分析用検液とした。

## III 結果および考察

### 1. P&T-GC/MS法による1,2,3-トリクロロベンゼンの分析条件の検討

#### 1.1 P&T部の分析条件の検討

分析における迅速性と効率性の観点から、1,2,3-トリクロロベンゼンとVOC23成分の同時分析法の条件検討を行った。ページ時間を2~16分間で変化させたところ、殆どのVOCの強度値は8~10分で最大(Fig. 3)となり、一部の低沸点のVOC(1,1-ジクロロエチレンなど)の検出強度は8分以降に経時的に減少したことから、最適なページ時間を8分とした。同様の検討を行い、デソープ時間は3~10分間で変化させた結果として6分、

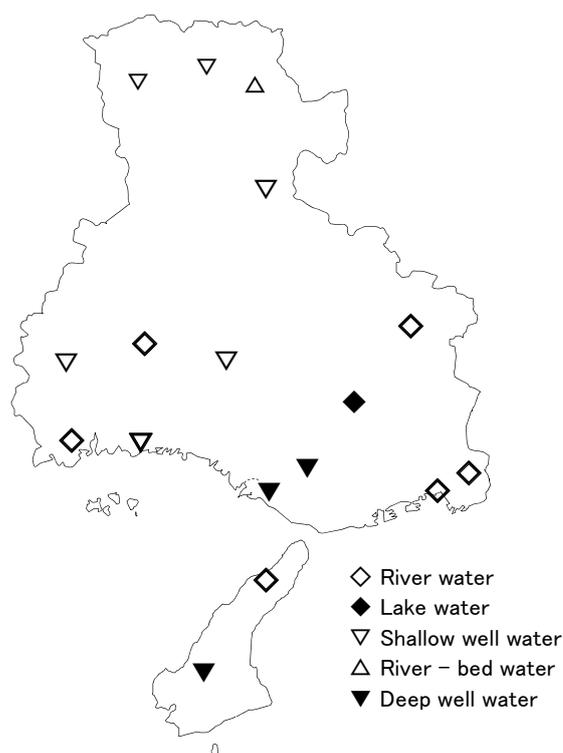


Fig. 2 Sampling points in Hyogo Prefecture

ピーク時間は5~25分間で変化させた結果として15分が最適と判断された。これらの結果を含めたP&T-GC/MSの最適な分析条件をTable 1に示した。

### 1.2 トリクロロベンゼン類とVOC23成分との同時分析条件の検討

上記1.1のP&T部の分析条件(Table 1)を用いてトリクロロベンゼン類の測定を行った結果、Fig. 4のトータルイオンクロマトグラムに示すように、全てのVOC23成分が検出された後にトリクロロベンゼン類が検出され、1,3,5-トリクロロベンゼンは33.11分、1,2,4-トリクロロベンゼンは34.83分、1,2,3-トリクロロベンゼンは36.15分に鋭敏なピークとして認められた。また、Fig. 5に1,2,3-トリクロロベンゼンのマススペクトルを代表として示したが、異性体の1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼンも全く同じスペクトルを示した。これらの3成分は異性体で同一のマススペクトルを有するが、本分析条件では検出時間が異なるため分離定量が可能であった。次に、1,2,3-トリクロロベンゼンのマススペクトル(Fig. 5)の結果から、m/z180, m/z182, m/z145, m/z109の4つのイオンが特徴的なイオンとして確認されたが、それらの検出強度からm/z180を定量イオン、m/z182を確認イオンとして選択した。なお、m/z180とm/z182は2種類の塩素原子(自然界の同位体<sup>35</sup>Clと<sup>37</sup>Clの存在比は100対32.6)を含む分子イオンとして構成されている。また、m/z145は

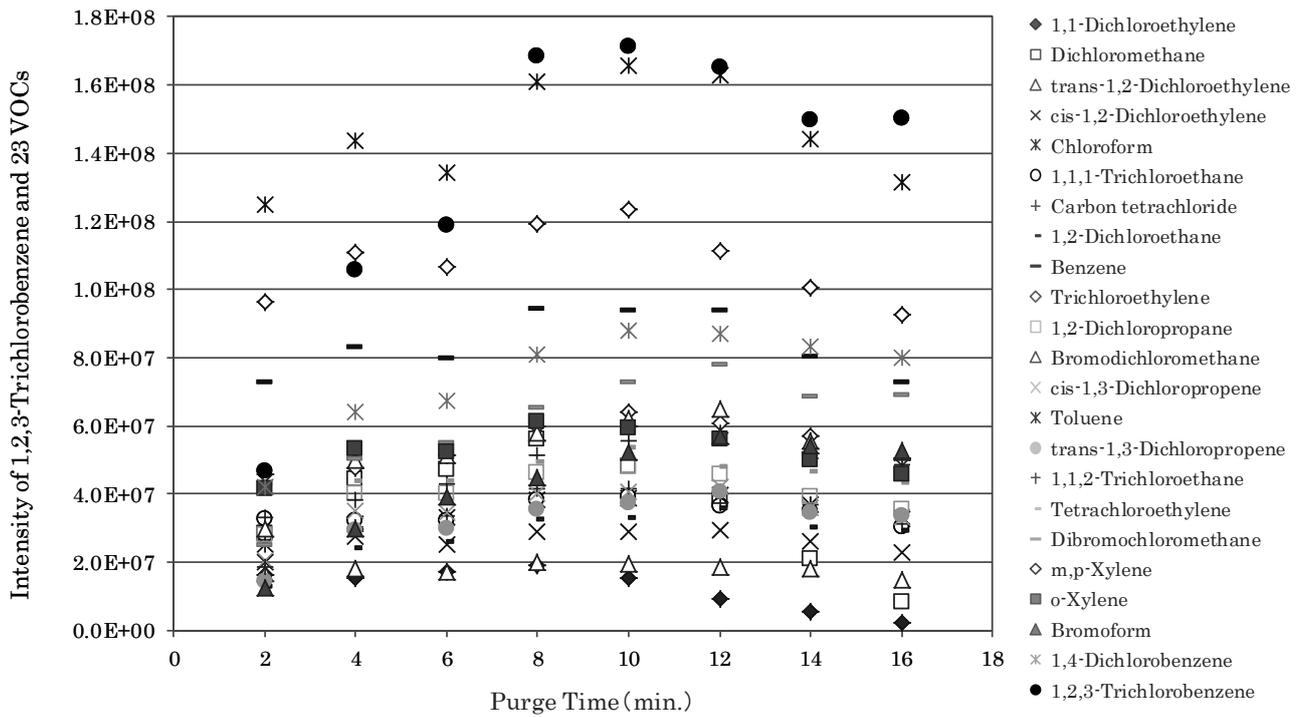


Fig. 3 Effect of purge time on the intensity of 1,2,3-Trichlorobenzene and 23 VOCs

Table 1 P&T-GC/MS operation conditions

【P&T】 Tekmar Dohrmann 4000J (GL Science Co., Ltd.)	
Cold-trap sorbent : Aqua Trap 1	
Sample volume : 20mL	Cryofocus : ON
Sample Mount Temp. : 60°C	Valve Oven & Transfer Line Temp. : 150°C
Dry Purge Time : 3min	Purge Time : 8min
Desorb Time : 6min	Desorb Temp. : 220°C
Bake Time : 15min	Bake Temp. : 230°C
【GC/MS】 Trace GC Ultra&Trace DSQ (ThermoFisher Co., Ltd.)	
Column : Aquatic-2 (I.D.: 0.25mm, L: 60m, FT: 1.4µm)	
Carrier Gas : He 600 kPa	
Oven Temp. : 40°C (1min) → 4°C/min→100°C (0min)	
→ 10°C/min→200°C (5min) → 10°C/min→250°C (7min)	
Mode : Full Scan, SIM	
Ionization energy : 70 eV	Ionization current : 150µA
Source Temp. : 200°C	Interface Temp. : 250°C

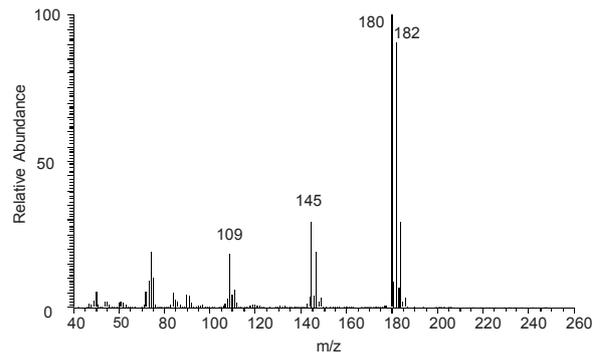


Fig. 5 Mass Spectrum of 1,2,3-Trichlorobenzene  
Concentration of 1,2,3-Trichlorobenzene : 0.01mg/L

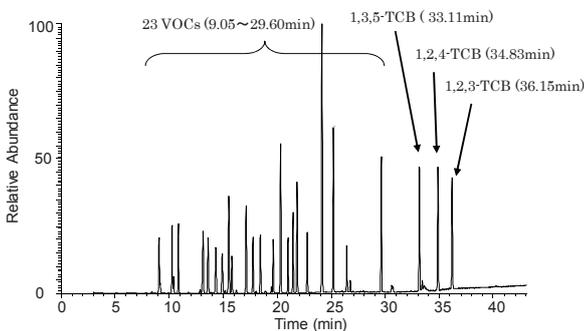


Fig. 4 Total Ion Chromatogram of 1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-Trichlorobenzene and 23 VOCs  
Concentration of Trichlorobenzenes and 23 VOCs: 0.01mg/L

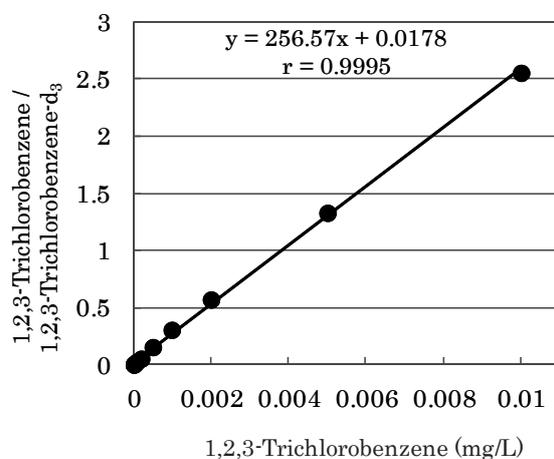


Fig. 6 Calibration curve of 1,2,3-Trichlorobenzene

m/z180 から 1 つの塩素原子が脱離したイオン, m/z109 は m/z180 から 2 つの塩素原子と水素原子が脱離したものと推定された。内部標準物質である 1,2,3-トリクロロベンゼン-d<sub>3</sub> は, m/z 148 を定量イオン, m/z 185 を確認イオンとして採用した。さらに, 1,2,3-トリクロロベンゼンと VOC23 成分のマスクロマトグラムを検討した結果, 各物質のピーク形状, 分離性は共に良好であり, 1,2,3-トリクロロベンゼンは VOC23 成分と同時分析が可能であることが明らかとなった。1,2,3-トリクロロベンゼン (濃度範囲: 0, 0.00001~0.01mg/L) の直線性は良好で, 相関係数 r=0.9995 と高い相関関係が認められた (Fig. 6)。また, 全ての測定対象物質の分析時間は 42 分と短時間で分析が可能であった。

### 1. 3 添加回収実験

P&T-GC/MS による水中 1,2,3-トリクロロベンゼンの定量性および再現性を把握するため, 試料水 (精製水, 脱塩素した水道水, 水道水, 水道原水としての河川水) を用いた場合の回収率とその変動係数を求めた。

精製水, 脱塩素した水道水, 水道水および水道原水としての河川水の 44mL に 1,2,3-トリクロロベンゼン濃度が 0.0001 および 0.001mg/L となるように添加した試料水を用いて添加回収実験を行った。それらの回収率と変動係数の結果を Table 2 に示す。

精製水, 脱塩素した水道水, 水道水および河川水に 1,2,3-トリクロロベンゼンを 0.0001mg/L となるように添加した時の回収率の範囲は, 99.1~102.1% で, 変動係数の範囲は 2.3~3.4% であった。同様に, 精製水, 脱塩素した水道水, 水道水および河川水に 1,2,3-トリクロロベンゼンを 0.001mg/L となる様に添加した時の回収率の範囲は, 99.8~101.2% で, 変動係数の範囲は 1.8~2.7% であった。このように, 検討を行ったすべての試料水に添加した 1,2,3-トリクロロベンゼンの回収率は 90% 以上と良好であった。また, 変動係数は 5%未満と良好な再現性を示した。このことから, 実際の検体である水道水に含有する水質成分による妨害はなく, 定量可能であることが明らかとなった。また, 1,2,3-トリクロロベンゼンは 1,2,3-トリクロロベンゼン-d<sub>3</sub> の内部標準物質を用いることで分析の精度は高められ, 極めて高感度に分析可能であることが認められた。本分析条件による 1,2,3-トリクロロベンゼンの定量下限は 0.00003mg/L (SN=10) であった。

なお, 添加回収実験に用いた試料水には 1,2,3-トリクロロベンゼンを全く含まないことを確認している。

### 2. 水道原水および水道水中の 1,2,3-トリクロロベンゼンの含有量調査

Table 2 Recoveries of 1,2,3-Trichlorobenzene added to water samples

Added conc. (mg/L)		Distilled water	Tap water (+VC)		Raw water
			Tap water	Tap water	
0.0001	R, %	101.1	102.1	99.1	101.2
	CV, %	2.3	3.2	2.5	3.4
0.001	R, %	100.8	101.2	100.1	99.8
	CV, %	1.9	1.8	2.4	2.7

R: recovery, CV: coefficient of variation (n=5),  
VC: ascorbic acid; added to 10mg/L  
Distilled water: pH=7.0, SS<1.0mg/L  
Tap water: pH=7.1, SS<1.0mg/L, residual chlorine: 0.5mg/L  
River water: pH=6.9, SS=2.3mg/L

Table 3 Concentration levels of 1,2,3-Trichlorobenzene in various water sources

Water sources	1,2,3-Trichlorobenzene	
	Conc.(mg/L)*	Frequency
River water	N.D.~0.00007	2/12
Lake water	N.D.	0/2
River-bed water	N.D.	0/2
Shallow well	N.D.	0/12
Deep well	N.D.	0/6
Total	N.D.~0.00007	2/34

Sampling date: June 19, 2012 & October 16, 2012

\* Determination limit of 1,2,3-Trichlorobenzene: 0.00003mg/L

兵庫県下の 17ヶ所の水道原水および水道水について, 1,2,3-トリクロロベンゼンの含有量調査を行った結果を Table 3 に示す。水道原水としての河川水からの最高濃度値は 0.00007mg/L で, 検出率は 5.9% であった。一方, 環境省の調査結果<sup>3)</sup>では, 最高濃度値は河川水で 0.0030mg/L, 検出率は 8.1% であり, これらの値と比較して本県の濃度レベルおよび検出率は共に低い結果であった。水源別では, 河川水のみで検出され, 湖沼水, 伏流水, 浅井戸および深井戸では全く検出されなかった。1,2,3-トリクロロベンゼンは染料・顔料中間物, トランス油, 潤滑油として用いられていることから, 検出された 1,2,3-トリクロロベンゼンは, 河川の上流に位置する工場等からの影響を受けているものと考えられた。一方, 水道水からは全く検出されていない実態が明らかとなった。

以上, 本研究結果から, 兵庫県下の水道原水中における 1,2,3-トリクロロベンゼンの検出濃度は他の報告値と比較して低濃度レベルにあり, また検出率も低い結果であることが分かった。さらに, 兵庫県下の水源別調査結果では, 河川水のみで検出され, 湖沼水, 浅井戸, 伏流水, 深井戸からは全く検出されず, また水道水から全く

検出されない実態が明らかとなった。今後は、検出された河川の定期的なモニタリングと浄水処理過程における挙動調査などの詳細な研究が必要と考えられた。

#### IV 要 旨

水中1,2,3-トリクロロベンゼンのP&T-GC/MS法による分析法の検討および実態調査に関する研究を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 水道水質基準の要検討項目に設定された1,2,3-トリクロロベンゼンと、トリハロメタン等のVOC23成分との同時分析をP&T-GC/MS法で確立した。
2. さまざまな試料水（精製水、脱塩素した水道水、水道水および水道原水としての河川水）を用いて、添加回収実験を行ったところ、回収率は90%以上と良好な結果が得られた。また、変動係数も5%未満と再現性の高い結果であることが認められた。これらのことから、本分析法の有用性が示され、ここに高感度な分析法が確立された。本法による1,2,3-トリクロロベンゼンの定量下限値は0.00003mg/Lであり、極めて低濃度レベルまで定量可能であった。
3. 本法を1,2,3-トリクロロベンゼンの実態調査に適用した結果、水道原水（河川水）からの検出濃度値は最高濃度として0.00007mg/Lで目標値0.02mg/Lと比較して十分に低濃度レベルにあった。また、検出頻度も34検体中2検体（検出率：5.9%）と低い結果であった。さらに、水道水から1,2,3-トリクロロベンゼンは全く検出されず、安全性は確保されていることが確認できた。

#### 謝 辞

本稿を終えるにあたり、試料水の採取にご協力を頂きました兵庫県健康福祉部生活衛生課、健康福祉事務所ならびに各市町水道事業所の皆様に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 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、2012年3月5日、健水発0305号第5号
- 2) Côté, M, I. Chu, Villeneuve, D.C., Secours, V.E., and Valli V.E.: Trichlorobenzenes: results of a thirteen week feeding study in the rat. *Drug Chem, Toxicol.* **11**, 11-28 (1988)
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課：平成17年度化学物質環境汚染実態調査, 2007年
- 4) 川元達彦, 矢野美穂, 三橋隆夫: 水中農薬の固相抽出-PTV-GC/MS/MS法による高感度分析法に関する研究. 兵庫県立健康生活科学研究所健康科学研究センター研究報告, **2**, 32-39 (2011)
- 5) 兵庫県健康生活部生活衛生課: 「兵庫県水道水質管理計画」, 平成6年3月策定 (第1次), 平成17年9月策定 (第2次)
- 6) 日本水道協会編: 上水試験方法 2001年版, 日本水道協会出版, P107-114, P119-120, P247-257, 東京  
[平成25年3月8日受理]