

井水中の植物様腐敗臭の分析

日野 隆信, 中西 成子

Determination of odor-producing compounds like odor of decomposition of vegetable matter in underground water

Takanobu HINO and Shigeko NAKANISHI

I はじめに

飲料用井戸水の臭気についての問い合わせが保健所に寄せられることが増えている。水中の異臭物質の分析依頼にあたっては、混入物質の予想がつかない、あるいは原因物質があまりにも微量であるといった事例が多く、異臭原因物質の同定ができないこともあった。近年、分析機器の進歩と普及に伴い、水中の微量有機物質の分析技術も格段と向上した。植物様腐敗臭を有する井水中の有機物質を溶媒抽出法、固相抽出法、ヘッドスペース法およびパージ・トラップ法で濃縮し、質量分析器（以下、MSとする）、高感度水素炎イオン化検出器（以下、FIDとする）および電子捕獲型検出器（以下、ECDとする）を検出器とするガスクロマトグラフ（以下、GCとする）を用いて分析したところ、異臭物質を同定、定量できたので報告する。

II 検水

一カ月くらい前から使用している井戸水に何かが腐敗している様な臭気がするというので、水道水の全項目検査の依頼が平成4年8月26日に保健所に来た。その井戸の周辺は新興住宅地で農地も散在しており、井戸の深さは6~8mと浅く、滅菌装置の設置はない。全項目検査の結果は表1に示すようにフェノール類が $0.026\text{mg}/\ell$ （水質基準値 $0.005\text{mg}/\ell$ ）、臭気が異常ありで水質基準に不適合になった。しかし、井戸の臭気はフェノール類特有の臭気ではなく、腐敗した植物が発する様な臭気であり、フェノール類以外の化学物質の混入が推測された。

III 分析法の選択

地下水中の異臭原因物質は微量で、揮発性であったり、水中で分解してしまったりする場合があるので、採水後ただちに前処理をしなければならない。分析法のフローシートを図1に示した。濃縮およびバイアルへの保存は採水後ただちに行い、ジクロロメタン抽出液は -20°C の冷凍庫、バイアルは 5°C の冷蔵庫に測定時まで保存した。測定対象物がまったく未知物質であるため、測定の順序は分析機器の汚染をできるだけ少なくできるように図2に示した順序で行った。

IV 装置および分析条件

1. 装置

- (1) GC: 島津製 GC-14A
- (2) パージ・トラップ装置: 電気化学計器製 GAS-20型
- (3) GC/MS計: ヒューレットパッカード製 HP 5890/5971A

2. 分析条件

- (1) GC
GCの分析条件は表2に示した。また使用したカラムの特性は表3に示した。
- (2) パージ・トラップ装置
 - 1) 試料容器: 10mlバイアル瓶
 - 2) 試料量: 5ml
 - 3) 試料保温温度: 20°C
 - 4) 試料パージ: 10分, 窒素 $20\text{ml}/\text{min}$
 - 5) ドライパージ時間: 1分
 - 6) トラップ管: TenaxGC 60/80mesh (内径1/8 inch, 長さ150mm, ステンレス管)
 - 7) トラップ管捕捉温度: 室温 ($25 \pm 1^{\circ}\text{C}$)
 - 8) 加熱回収: 4分, 280°C
 - 9) クライオフォーカス: カドレックス製 THIKOTES

表1 井水の水質全項目の測定結果

項目名	測定値	項目名	測定値
NO ₃ ・N+NO ₂ ・N (mg/l)	1.03	六価クロム (mg/l)	不検出
塩素イオン (mg/l)	15.1	カドミウム (mg/l)	不検出
有機物等 (mg/l)	5.7	ヒ素 (mg/l)	不検出
一般細菌 (個/ml)	30未満	フッ素 (mg/l)	不検出
大腸菌群 (50ml中)	(-)	硬度 (mg/l)	95.0
シアンイオン (mg/l)	不検出	蒸発残留物 (mg/l)	152
水銀 (mg/l)	不検出	フェノール類 (mg/l)	0.026
有機リン (mg/l)	不検出	陰イオン界面活性剤(mg/l)	不検出
銅 (mg/l)	不検出	pH 値 (mg/l)	8.0
鉄 (mg/l)	不検出	臭気	異常あり
マンガン (mg/l)	0.18	色度 (度)	3
亜鉛 (mg/l)	不検出	濁度 (度)	1.5
鉛 (mg/l)	不検出		

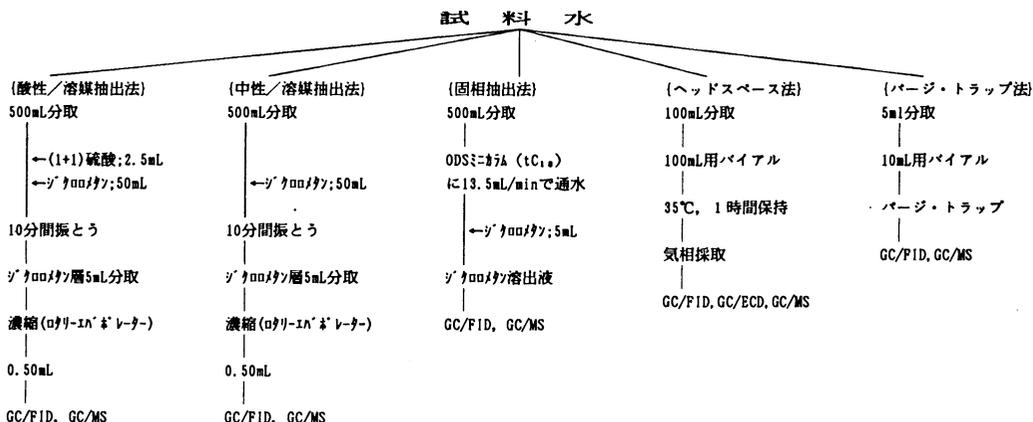


図1 分析法フローシート

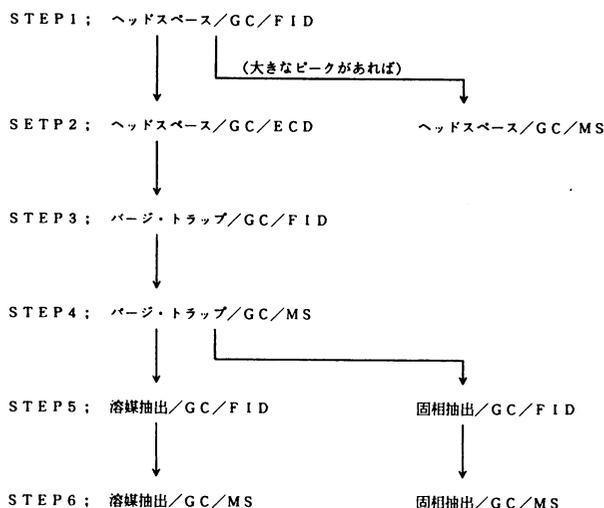


図2 分析法測定順序

- キャピラリーカラム（無極性，内径0.32mm，長さ60 cm，膜厚5.0 μ m），液化炭酸ガス冷却
- (3) GC/MS計
- 1) GCとのインターフェイス：キャピラリーダイレ
- クト法
- 2) イオン化：電子衝撃法
- 3) 測定モード：スキャンモード（m/Z=45~350）およびSIMモード

表2 ガスクロマトグラフ分析条件

測定法	カラム	キャリアーガス	カラム温度			気化室温度	注入口	注入量
			初期温度	昇温速度	最終温度			
ヘッドスペース/GC/FID	CBP1-W25	He, 0.6kg/cm ³	50°C, 3 min	8°C/min	130°C, 7 min	230°C	ダイレクト	1000 μ l
ヘッドスペース/GC/ECD	VOCOL(0.53mm)	N ₂ , 0.3kg/cm ³	35°C, 8 min	4°C/min	135°C	200°C	ダイレクト	1000 μ l
パージ・トラップ/GC/FID	VOCOL(0.25mm)	He, 1.0ml/min	35°C, 10min	7°C/min	190°C	使用しない	パージ・トラップ	検水量5ml
パージ・トラップ/GC/MS	VOCOL(0.25mm)	He, 1.0ml/min	35°C, 10min	7°C/min	190°C	使用しない	パージ・トラップ	検水量5ml
溶媒抽出/GC/FID	CBP1-M25	He, 1.5kg/cm ³	40°C, 4 min	10°C/min	200°C	240°C	スプリットレス	1 μ l
溶媒抽出/GC/FID	CBP20-M25	He, 1.2kg/cm ³	120°C, 3 min	5°C/min	220°C	240°C	スプリットレス	1 μ l
溶媒抽出/GC/MS	DB-5	He, 0.9ml/min	30°C, 2 min	10°C/min	220°C	230°C	スプリットレス	2 μ l

表3 使用キャピラリーカラムの特性

名称	内径,mm	膜厚, μ m	長さ,m	極性	メーカー
CBP1-M25	0.20	0.25	25	無	島津
CBP1-W25	0.53	1.0	25	無	島津
CBP20-M25	0.20	0.25	25	強	島津
VOCOL	0.25	1.5	30	微	SUPELCO
VOCOL	0.53	3.0	30	微	SUPELCO
DB-5	0.25	1.0	30	微	J&W

V 分析結果

1. 塩素水の添加による臭気の変化

水道法のフェノール類の水質基準は0.005mg/l以下であることとされているが，フェノール自身は0.1mg/l以下では異臭を感じない。しかし，0.002mg/lのフェノールを含む原水に塩素注入すると，クロロフェノールが生成して特有の臭味を与える¹⁾。フェノールが塩素と反応して臭気を強めるという特性を利用して，検水へ塩素濃度が約1mg/lになるように塩素水を加えて臭気の変化をみた。ややクロロフェノール臭が感じられるようになり，フェノール類の存在が官能試験でも確認されたが，塩素添加量を増やしても強い腐敗臭は残るため，フェノール類の他にも異臭原因物質の存在が示唆された。

2. ヘッドスペース法による測定結果

ヘッドスペース法は密閉容器中で水中に溶存している

有機物質が水相と気相との間に一定の比率で気液分配する性質を利用している。水に異臭がするという事は，水中から化学物質が揮散していることであり，高沸点化合物等による分析機器の汚染を防ぐため最初にヘッドスペース法により測定した。GCの検出器としては有機物全般に応答のあるFIDで測定した結果，高濃度の揮発性有機物は存在しないことがわかった。次に，ハロゲン化有機化合物に高感度のECDに切替えて測定を行ったが，揮発性ハロゲン化有機化合物は検出されなかった。

3. パージ・トラップ法による測定結果

ヘッドスペース法で気相に移動する有機物質濃度はその物質の分配係数で決まり，さらにGCに注入できる量は気相部分の1/100~1/1000にすぎない。それに対してパージ・トラップ法はパージ容器に分取した試料水中に存在する揮発性有機化合物のほぼ全量をGCに導入できるのでより高感度で検出可能である。検出器にFIDを選択して測定した結果，図3に示すように数本のピー

クのカロマトグラムが得られたが量的には数10 $\mu\text{g}/\ell$ レベル以下であろうと推定された。検出器をMSに変えてこれらのピークを測定した結果、ベンゼン約2 $\mu\text{g}/\ell$ 、トルエン約8 $\mu\text{g}/\ell$ およびキシレン (m+p) 約4 $\mu\text{g}/\ell$ の存在が確認された。

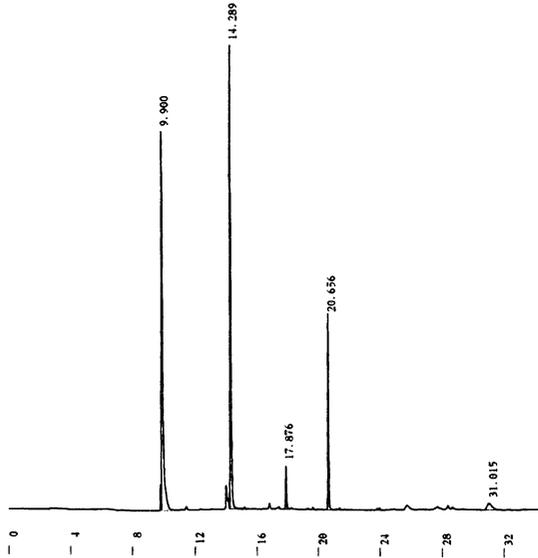


図3 パージ・トラップ/FID法によるクロマトグラム

4. 溶媒抽出法および固相抽出法による測定結果

ヘッドスペース法およびパージ・トラップ法による測定では、極微量の揮発性有機化合物の存在が確認されたが、臭気はこれらの化合物とは異なっている。フェノール類の存在はアミノアンチピリン法および塩素水の添加による臭気の増加からも確実なので、酸性/ジクロロメタン抽出法により調製した抽出液をGC/FIDに注入してGCの条件設定を行い、次いでGC・MS法を行った²⁾。得られたクロマトグラムの主ピークおよびフェノール類の出現する保持時間付近のピークについてライブラリーサーチを行い、ヒット確率が高く、かつ沸点等の物性から存在の可能性のある有機化合物を選択した。これらの標準品をGC・MSに導入して得られたガスクロマトグラムの保持時間および質量スペクトルを照合した結果、フェノール、クレゾール (m+p)、シクロヘキサンカルボン酸およびヒドロけい皮酸を確認した。GC・MSによるクロマトグラムを図4に示した。定量はクロマトグラムがシャープで分離の良いGC/FID法で行った。中性/溶媒抽出法および固相抽出法で得られた抽出液についてもGC/FID法およびGC/MS法を行ったが、酸性/溶媒抽出法と異なる情報は得られなかった。

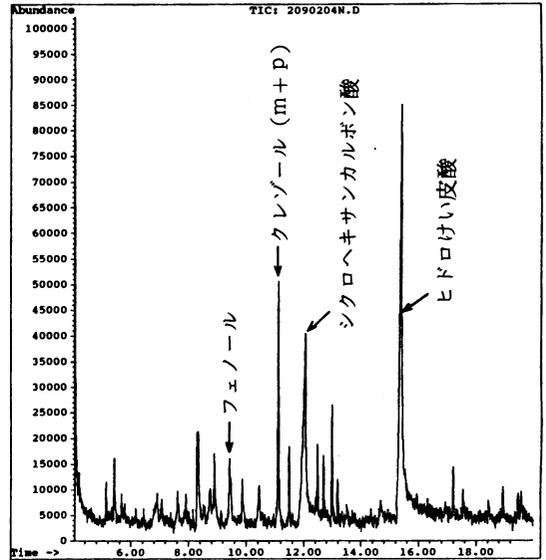


図4 試料水のトータルイオンクロマトグラム (SCANモード)

VI まとめ

井水中の異臭物質をヘッドスペース法、パージ・トラップ法、酸性/溶媒抽出法、中性/溶媒抽出法および固相抽出法の濃縮法とMS、FIDおよびECD検出器を備え付けたGCを組合わせて、同定、定量した結果を表4に示す。異臭の主な原因物質はシクロヘキサンカルボン酸とヒドロけい皮酸によるものと判明したが、汚染原因については現在調査中であり、はっきりしていない。

表4 井水中の異臭物質の分析結果

物質名	濃度, mg/ℓ
ヒドロけい皮酸	0.38
シクロヘキサンカルボン酸	0.18
m-クレゾール	0.019
フェノール	0.015
トルエン	0.008
p-クレゾール	0.006
キシレン (m+p)	0.004
ベンゼン	0.002
o-クレゾール	不検出
揮発性有機ハロゲン化合物	不検出

地下水中の異臭原因物質は微量で揮発性であったり、水中で分解してしまったりする場合があるため、採水後ただちに前処理をしなければならない。また、分析機器の準備等もあり、出来るだけ現場からの多くの情報を知らせてもらうことが正確な分析をするために必要である。

文献

- 1) 上水試験方法(1985年版)の解説, 128-133 日本水道協会(1990).
- 2) STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater 17Ed., 6410B Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method (1989).