

汚染地下水中の異臭物質の分析法

日野 隆信, 中西 成子

Methods for Analysis of Odor-producing Compounds in Polluted Groundwater

Takanobu HINO and Shigeko NAKANISHI

1. はじめに

地下水の汚染は、地下水のかん養にともない汚染物質が地表から地下へと浸透し滞留して順次地下の深層へと拡散することによって生じる。そのため、汚染物質の浸透と地下水の汚染が発見されるまでの時間差が表流水よりも大きく、汚染物質の検出・同定と汚染源の発見が困難になることが多い。

地下水の汚染が発見される経緯には、定期水質検査による検出、使用者からの届け出に基づく検査からの検出、一斉調査による検出が考えられる。水質基準に定められた化学物質である場合は日常業務で行っている検査法で容易に検出することができるが、水質基準に該当しない化学物質については検出が難しい、あるいはできない場合もあることは当然である。ここでは化学薬品臭で発見される地下水汚染に対して、水道水の全項目試験を行える程度の分析機器でどう分析したらよいかその指針を示す。

2. 異常の発見

未知物質による地下水汚染は、臭い、着色、異物の混入、油膜、水生生物の異常等によって発見される。異常が発見されたら、水質分析と環境調査は可能な限り迅速に開始しなければならない。さもないと、経時的に汚染物質の濃度が急激に減少して分析が困難になり、汚染物質の同定ができず再発防止の対策を講じられない場合がある。汚染された井戸付近の環境調査は水質分析をする上でも非常に重要であり、環境調査の結果を逐次試験者に伝えることで、物質同定の手段選択の大きな手がかりを得ることができる。しかし、環境調査の情報が入らない時点でも、異臭物質の同定のためには分析者は異常が発見された状況等の少ない情報だけでも分析に着手しなければならない。

3. 採水

汚染物質のおおよその見当がついていたり、さらに確認するためまたは追跡調査を行うための採水方法は、その物質の特性及び分析方法に応じて採水容器、採水量、前処理、運搬方法等を考えれば良い。未知物質による異常が発見された時の採水方法は、現場の状況ですばやく判断して決めなければならない。しかも、物性が未知な試料を取り扱わなければならないので採水容器、採水量、前処理、運搬方法等の選択の余地は少ない。このような状況

で、化学物質による汚染が原因と考えられる場合の、採水方法の一例を示す。

3. 1 採水容器

良質な硬質ガラス製共栓ビンまたはテフロン付きセブタムを有するねじ蓋硬質ガラス製ビンを採水容器とする。あらかじめ洗浄した後、約110℃で約3時間加熱したものを使用する。細菌検査で使用するオートクレーブで滅菌したものは臭いが付着していることがあるので使用は避ける。容量は1ℓ程度のものが運搬にも便利である。緊急時で採水容器が準備できない場合は、市販のミネラルウォーターの入っているポリカーボネート製の1.8ℓビンが利用できる。醤油、ジュースの入っていたビンは洗浄してもその臭いが抜けにくいので利用してはいけない。

3. 2 採水量

分析者にとって試料量が多いほど安心であるが、少なくとも1ヶ所につき2.5ℓ（1ℓビンなら満水で2本）以上は必要である。この場合、容量の大きい容器一つに採水するのではなく、運搬・分析時の破損や保存時の揮散を考えると2本に分けて採水した方が良い。採水方法は現場の状況により適宜判断しなければならないが、基本原則は配水管内等に滞留している水を放水してから泡立てないように、試料容器に移し入れ、気泡が残らないように満水にして密栓する。

3. 3 試料の取り扱い

運搬するときには氷を入れたアイスボックスに入れる。氷の代わりに市販の保冷剤も使用できるが、冷凍庫で冷却した保冷剤を入れすぎて試料を凍らせないように注意する。分析は試料採取後直ちに着手するのが理想だが、分析室で試料を保存する場合は、試料を汚染する恐れのない5℃程度の暗所で試料を凍結させない場所に入れておく。薬品を入れておく冷蔵庫を使用できないことは当然である。

4. 臭気による化合物の推定

異臭原因物質が全くわからない場合、まず始めに臭気の種類による化合物の推定を行わなければならない。試料ビンから少量（約100ml）の試料水を臭気のないガラス製のピーカーに採り、臭気と共に色、濁り、油膜の有無について調べる。試料が冷却されていると、臭気が弱くなって臭気を感じないことがあるので、ピーカーに入れた試料水を湯浴の中に入れ40℃程度に緩やかに暖めて臭気を調べる。この場合、専門の異なる人たちにも臭いを嗅いでもらい、どのような物質と思われるか話し合い、原因物質を推定する。表1に異臭原因物質の分類例と推定原因の一例を示した¹⁾。臭気の種類から分析法の設計をすることになるが、臭気物質だ

けに着目するのではなく、同時に含有されている物の存在も考慮しなければならない。たとえば、農薬は原体を製剤化するのに有機溶剤、界面活性剤が添加される。添加剤の発する臭気成分の分析はできたが、農薬の存在を見逃すことのないようにしなければならない。

表1 異臭原因物質の分類例と推定原因

臭気の種類	推定原因
芳香臭	植物性プランクトン (珪藻類)
植物性臭気	植物性プランクトン (珪藻類)
魚臭	植物性プランクトン (黄藻類)
かび臭、土臭	放線菌, 藍藻類
硫化水素臭	還元状態
薬品臭	化学薬品・農薬の浸透
油臭	軽油, ガソリンの浸透
金気臭	鉄バクテリア, 金属廃液の浸透
腐敗臭	還元状態, 化学薬品の浸透, 下水の浸透

5. 試料の前処理

水試料を前処理せずにそのままの状態で行うことが理想的であるが、微量の異臭原因物質を分析するには目的物質を水から分離し濃縮する操作が必要になる。水から微量有機化合物を分離するためには気-液分配、液-液分配または、固-液分配の何れかによる。気-液分配の手法としてはヘッドスペース法またはパージ&トラップ法が利用される。液-液分配の手法としては溶媒抽出法が主に用いられてきたが、最近、少ない溶媒でできる固相カラム抽出法(固-液分配を利用する種類もある)、溶媒を全く使用しないマイクロ固相抽出法が注目されている。固-液分配の手法としては活性炭吸着法、樹脂吸着法が超微量有機化合物のスクリーニング法として使用されるが、吸着物質の脱着操作に手間と時間がかかるためここでは省略する。

5.1 ヘッドスペース法

ヘッドスペース法には、試料を容器中に密閉し、目的成分が液相部分と気相部分との平衡状態を達成した後、この平衡をできる限り崩さないように注意して気相の一部をガスクロマトグラフに導入するスタティックヘッドスペース法と、気相部分を強制的にパージするダイナミックヘッドスペース法の2つの方法がある。スタティックヘッドスペース法は特別な装置を必要とせず、簡便な操作で短時間に行えるため、未知の異臭物質の分析では最初に試される手法であろう。ヘッドスペースオートサンプラーの使用はパージ&トラップ法と同様に装置内の汚染を受けることがあるので、注射用バイアルと恒温水槽を用いて手分析で行う。気相部分の濃度を高めるため、バイアルの大きさとしては50~100ml用のものを用い、気相部分の容積をできるだけ少なくし、気液平衡温度を35~45℃程度とする。

5.2 パージ&トラップ法

パージ&トラップ法は試料水中に不活性ガスを吹き込み揮発性有機化合物を気相に追い出し、トラップに捕集した後、トラップに吸着した化合物の全量をガスクロマトグラフに導入する。揮発

性有機化合物の分析では最も感度の高い方法であるが、揮発性有機化合物や揮発性有機化合物が試料中に高濃度に含まれていると、装置内を汚染してしまうことがあるため、スタティックヘッドスペース法であらかじめ測定して濃度を確認してから使用する。

5.3 溶媒抽出法

溶媒抽出法は水中に溶存する有機化合物のうち有機溶媒により可溶性成分を有機溶媒に転溶させて濃縮する。有機溶媒で抽出可能な成分ならば沸点の低い揮発性有機化合物から沸点の高い有機化合物まで同時に有機溶媒に転溶できる。

操作法は試料水を中性(無処理)および酸性(希硫酸でpH 2~3)条件下で溶媒抽出する。試料水と溶媒の割合は、試料水1ℓに対して溶媒を100~200ml用いて2~3回抽出する。抽出液は脱水した後、減圧下で濃縮して分析機器に注入する。さらに別の溶媒に転溶してから分析機器に注入することもある。始めに試される溶媒は、ジクロロメタン(bp. 40℃)、ヘキサン(bp. 69℃)、ペンタン(bp. 36℃)、ジエチルエーテル(bp. 36℃)等の沸点の低い溶媒が使用される。低沸点の化合物に対しては、n-ヘキサデカン(bp. 287℃)、デカン(bp. 174)、ノナン(bp. 151℃)等の高沸点溶媒を使用することもあるが^{29,31)}、純度の良い試薬の入手が難しいので試薬の精製を必要とする。

5.4 固相カラム抽出法

溶媒抽出法は試料の前処理法として長年の実績があるが、多量の有機溶媒が必要であり、抽出後の溶媒の濃縮に時間を要する等の問題から、より迅速で環境および試験者へより安全な方法として固相カラム抽出法が注目されている。固相カラムには種々の特性を持ったものが市販されているが、水中の異臭物質の濃縮にはスチレンジビニルベンゼン共重合体またはオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを詰めたミニカラムを使用してみる。コンディショニングして、これに中性または酸性にした試料水を通水する。空気を吸引してカラムの水分をできるだけ除いた後、ジクロロメタン、アセトニトリル、メタノール等の溶媒で目的成分を溶離し、さらに溶離液に窒素ガスを吹き付けて約1ml程度まで濃縮する。一般的に極性の強い化合物は破過容量が小さく、通水量を多くしすぎると、吸着物が漏出してしまうので、試料量は500mlと1000mlのように異なった複数の容量で実施する。

検水を通水しているときの固相吸着剤の吸着帯の色の変化から化合物の推定ができることがあるので、通水中はカラムの色の変化を注意して観察する。吸着後のカラムに薄層クロマトグラフ用の蛍光ランプを照射して蛍光があれば多環芳香族系の可能性がある。

5.5 マイクロ固相抽出法(SPME)

マイクロ固相抽出法用のユニットはポリジメチルシロキサンやポリアクリレート等の抽出相を化学結合された、一定の長さのフューズドシリカファイバーをステンレス製のプランジャーに接合したファイバーアセンブリーと、マイクロシリンジの様な外觀のホルダーから構成されている(図1)。液相の付いたファイバーが水試料や気相内に露出すると、試料中の有機化合物は、分配平衡作用によってファイバーの液相に捕集される。平衡に達した後、ファイバーをホルダー内に収納し試料容器から抜き出す。その後ファイバーアセンブリーをガスクロマトグラフの気化室に差し込み、プランジャーを押し下げることでファイバーを気化室内に露出させると、捕集された物質は、熱脱離してキャリアガスと共に分析

カラムへ導入される。SPME法は開発されて新しいが、数種類のファイバーで揮発性から難揮発性有機化合物まで濃縮抽出することができ、アプリケーションがより充実することで、未知の有機化合物の濃縮手段として利用が期待される方法である⁴⁾。

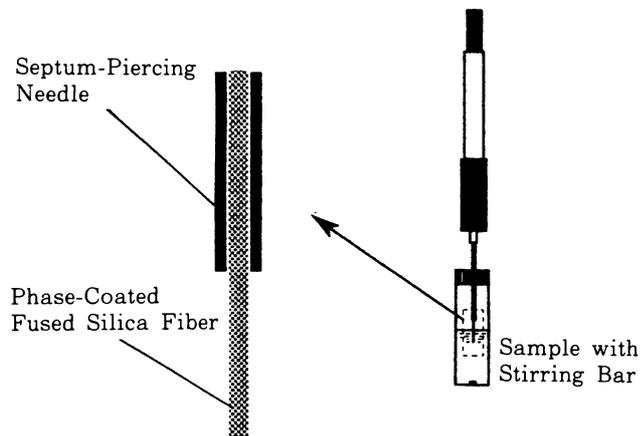


図1 SPMEの構成

6. 機器分析法

6.1 ガスクロマトグラフ法

化学薬品臭の測定ではガスクロマトグラフがまず最初に試される分析機器であり、きわめて有効な分析方法の一つといえる。

ガスクロマトグラフで微量分析を行う場合、どれか1つの検出器を用いばすべてこと足りるという検出器はない。対象物質ごとに最適な検出器を選択しなければならない。最初に試されるガスクロマトグラフの構成としては、選択性は少ないが幅広く物質を検出できる方法を考える。それと共に、臭気強度が強く高濃度の汚染が予測される場合には、回復困難なコンタミネーションを受けづらい頑丈な測定システムから分析を出発することも大切なことである。それから順次、選択性の高い特異的検出法を用いて化合物を同定・定量する。最初に用いる検出器としては炭素化合物全般に応答する水素炎イオン化検出器が一般的であり、分離カラムとしては液相が無極性～微極性で膜厚が薄く長さが短めの口径0.2～0.32mmのキャピラリーカラム、昇温条件は5～8℃/minの昇温速度で40℃～カラムの最高温度付近まで広く取る。

試験溶液の注入はスプリット法でまず行ってみる。十分な感度が得られなかった場合に、スプリットレスまたはオンカラム法を試してみる。ピークが出現すれば、ピーク形状を見て昇温条件、極性の異なる別の分離カラムに変えるなどして、必要十分な分離測定条件を決定する。この条件はガスクロマトグラフ質量分析法を適用する場合にも必要となる。

気体の注入は口径0.32mm以下のカラムを用いる場合にはスプリット法による。口径0.53mm以上のカラムを用いて全量注入するとより良い結果が得られることもある。

ガスクロマトグラフで分離検出された場合に、化合物の同定をガスクロマトグラフ質量分析法だけに頼ろうとせずに、ガスクロマトグラフ質量分析法で同定した後にECD（ハロゲン化合物）、NPD（窒素、リン化合物）などの化合物に特異的な検出器で測

定して、化合物の特定をより確実なものにする。

6.2 ガスクロマトグラフ質量分析法

四重極またはイオントラップ型の質量分析計を備えたガスクロマトグラフ質量分析計は、水道水的全項目を行う水質試験室に必ず設置されるようになり非常に身近な機器分析法の1つとなった。

ガスクロマトグラフ法で未知ピークが見つかったならば、次いでガスクロマトグラフ質量分析法で未知ピークを同定することになる。ガスクロマトグラフ部の温度条件はガスクロマトグラフ法で設定されたものをそのまま使用できるが、キャリアーガスのカラム入口圧はガスクロマトグラフ法で使用した値を真空補正して設定する。最初の測定は電子衝撃イオン化法を用いてSCANモードで約50～400m/zの質量数を測定する。この測定で、未知物質の質量スペクトルが高質量側に出ないならば、測定質量数をより小さく設定して再測定する（例えば20～200m/zとする。初めから低分子量側を小さく設定すると、バックグラウンドノイズが大きくなりS/N比の悪いデータになってしまう）。未知ピークについて質量スペクトルライブラリーで検索して質量スペクトルの類似度が大きい化合物から検討する。ライブラリーで検索された化合物について、沸点とクロマトグラムの保持時間の妥当性、水中での安定性、臭気の類似性等を総合的に検討して、可能性の有無を判断する。質量分析計のワークステーションによる質量スペクトルデータの検索で十分な結果が得られない場合はオンラインデータベースによる質量スペクトルの検索・入手も可能である。オンラインデータベースとしては、次のようなものが利用できる。

- ・日本科学技術情報センター、JICSTファクトデータベースシステム (JOIS-F) 約77,000件
- ・The Scientific & Technical Information Network (STN), HODOC約35,000件

ライブラリー検索の結果、未知化合物の類似度が非常に良好であっても、これで同定したことにはならない。必ず、標準物質を入手し、これを同一条件で測定して得られた質量スペクトル、保持時間を未知化合物のそれと比較して一致することを確認し、化合物を同定する。また、図2に示したように、エチルベンゼンとキシレンのように質量スペクトルと保持時間の何れも類似する化合物の可能性がある場合は、再度ガスクロマトグラフで極性の異なったカラムで分離して保持時間を比較することも必要になる。

マススペクトルが単純で標準物質のスペクトルとの比較だけでは確信が持てない場合や、標準品が入手できない場合の化合物の同定には次のような方法もある。

- (1) 化学イオン化法による質量スペクトルで分子量を測定する。
- (2) イオウ、塩素、臭素などの安定同位体を含んだ化合物ではフラグメントイオンの同位体イオン比を計算する。実例を示す。二硫化炭素のスペクトルは図3に示すように分子イオンの76は大きく出現するが、他には特徴的な強度の強いフラグメントイオンが生成せず、濃度の希薄な場合はライブラリーサーチを行っても類似度が非常に悪い。イオウの安定同位体は32 (95.0%), 33 (0.760%), 34 (4.22%) および36 (0.0136%) であり、炭素は12 (98.893%) と13 (1.107%) である。C₂S₂を構成する安定同位体の存在確率を^(12,13)C + ^(32,33,34)S + ^(32,33,34)Sの組み合わせから求

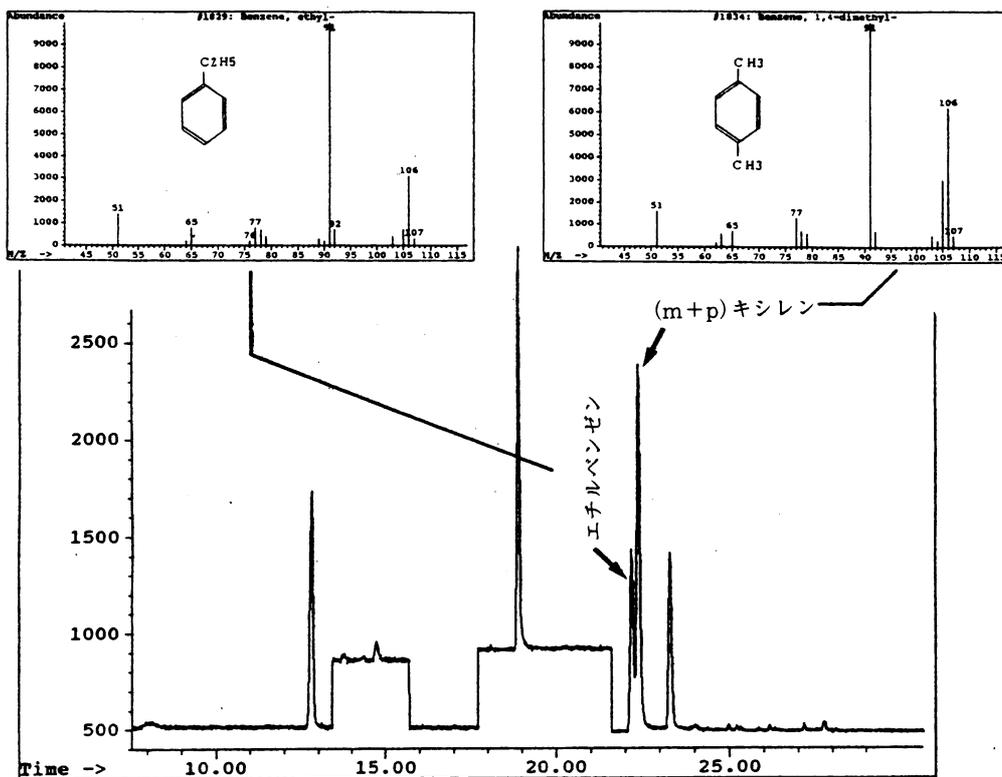


図2 エチルベンゼンと (m+p) キシレンの分離

めると表2のようになる。これから各々の質量数の存在確率の合計を算出すると76 (0.8925), 77 (0.0242), 78 (0.0795) である。試料のマススペクトルの存在比は76 (0.892), 77 (0.028), 78 (0.078) と安定同位体の存在確率から求めた値と非常に良く一致し、化合物の同定には大きな確信を与えた。

(3) 通常では標準品が得られない特殊な化合物はガスクロマトグラフの保持時間から保持指標 (retention index) を計算し、文献値と比較して化合物名の特定をより確実なものにできることもある⁵⁾。

表2 質量数76, 77, 78の二硫化炭素の存在確率

組み合わせ	質量数	存在確率
$^{12}\text{C} + ^{32}\text{S} + ^{32}\text{S}$	76	8.925×10^{-1}
$^{13}\text{C} + ^{32}\text{S} + ^{32}\text{S}$	77	9.991×10^{-3}
$^{12}\text{C} + ^{32}\text{S} + ^{33}\text{S}$	77	7.140×10^{-3}
$^{12}\text{C} + ^{33}\text{S} + ^{32}\text{S}$	77	7.140×10^{-3}
$^{12}\text{C} + ^{32}\text{S} + ^{34}\text{S}$	78	3.964×10^{-2}
$^{12}\text{C} + ^{34}\text{S} + ^{32}\text{S}$	78	3.964×10^{-2}
$^{13}\text{C} + ^{32}\text{S} + ^{33}\text{S}$	78	7.990×10^{-5}
$^{13}\text{C} + ^{33}\text{S} + ^{32}\text{S}$	78	7.990×10^{-5}
$^{12}\text{C} + ^{33}\text{S} + ^{33}\text{S}$	78	5.710×10^{-5}

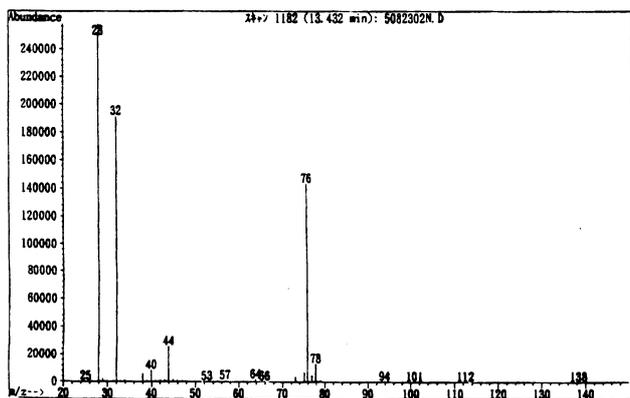


図3 二硫化炭素の質量スペクトル

6. 3 高速液体クロマトグラフ法

高速液体クロマトグラフ法はガスクロマトグラフ法と比較すると定性手段が少ないので、異臭成分の分析は先ずガスクロマトグラフ法で行ってみる。しかし、熱分解し易い化合物や水溶性が強く水からの分離が難しい化合物については高速液体クロマトグラフ法が優れていることがある。表3に高速液体クロマトグラフ法が適応できる臭気原因物質となる有機化合物の例を示した⁶⁾。

良好に分離されたピークが得られれば、化合物の同定は次のような方法で行われる。

- (1) 未知化合物と標準物質の保持時間の一致。

- (2) 未知試料に標準物質を添加して、未知物質ピークが高くなること。
- (3) 紫外外部吸収を持っている場合には、多波長同時検出法により測定し、標準物質と吸収スペクトルの最大吸収が一致しさらに

- 形状が類似していること。
- (4) 固定相の変更、移動相溶媒の種類を変えて未知化合物および標準試料を測定する。
- (5) 成分ピーク部分を分取し、他の定性手法を試みる。

表3 高速液体クロマトグラフ法の適応化合物の例

化合物名	適応化合物例	測定法
脂肪族アミン類	モノメチルアミン	イオンクロマトグラフ/電気伝導検出器
	ジメチルアミン	2,4-DNP誘導体化-HPLC/UV (254nm)
	トリエチルアミン	
低級カルボン酸	酢酸, 乳酸, ギ酸	イオンクロマトグラフ/電気伝導検出器
低級カルボニル化合物	ホルムアルデヒド	2,4-DNPH誘導体化-HPLC/UV (360nm)
	アセトアルデヒド	蛍光誘導体化-HPLC/FL (Ex360nm, Em440nm)
	アセトン	
脂肪族アルコール	エタノール	3,5-DNB誘導体化-HPLC/UV (254nm)
	1-プロパノール	
	1-ブタノール	
フェノール類	フェノール	固相抽出-HPLC/UV, FL
	クレゾール	
	クロロフェノール	

6. 4 その他の方法

現在、水質試験室に装備されていることは少ないが、フーリエ変換赤外分光器付ガスクロマトグラフ、原子発光検出器付ガスクロマトグラフ、高速液体クロマトグラフ質量分析計等の分析機器の改良が進んでおり、ガスクロマトグラフ質量分析計および高速液体クロマトグラフだけでは同定困難な物質も容易に同定できるようになりつつある。より一層の感度の向上とスペクトルデータベース等のソフトウェアの充実により極微量の未知有機化合物の同定に強力な分析機器になるであろう。

7. ブランク試験の必要性

極微量化合物の同定の場合、分析機器自身からの汚染にも十分注意しなければならない。特に、ガスクロマトグラフ質量分析法の高感度分析の条件下では、目的物質のピークの他に、注入口セプタム、注入口ライナーやカラム液相のブリード、拡散ポンプ油に由来するピークが大きく出現することがあるので、目的物質と誤認しないように注意する。表4にはガスクロマトグラフ質量分析計を使用する時に、汚染が原因で出現する質量数の例を示した。特に昇温分析においてはカラム液相等からのポリシロキサンに由来する未知ピークがしばしば出てくるので注意する。図4にオートサンプラー用試料容器セプタムからのブリーディングの例を示した。抽出溶媒等の試薬に含まれる不純物に注意することは当然であるが、純度の高い試薬でも、保存中や濃縮条件で反応生成

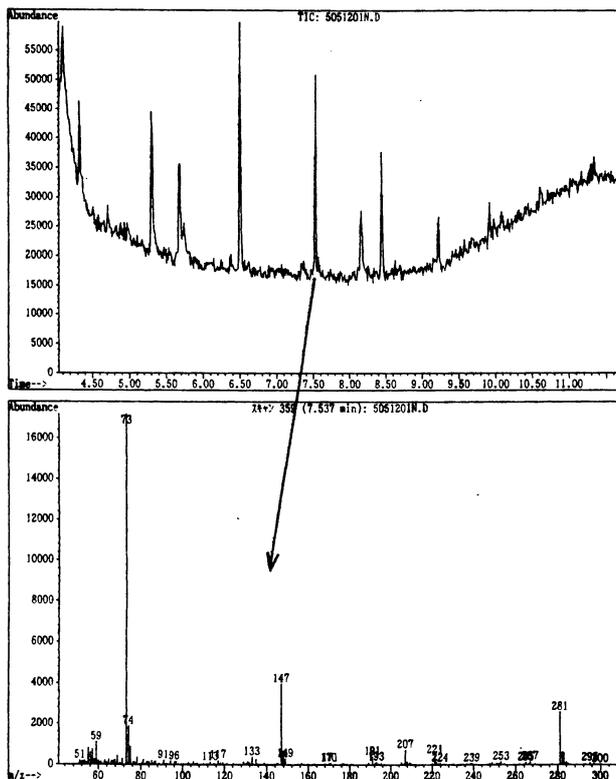


図4 オートサンプラー用試料容器セプタムのブリーディング

表4 汚染に起因する質量数

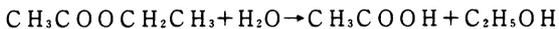
汚染物質	汚染源	出現する質量数
ジメチルポリシロキサン	カラム, セプタム, ライナー	73, 147, 207, 221, 281, 295, 355, 429
拡散ポンプ油	真空ポンプ	77, 94, 115, 141, 168, 170, 262, 354, 446
可塑剤 (フタレート)	真空シール	149
炭化水素	真空ポンプ, 手からの付着	14amuごとに出現
PFTBA	チューニング化合物	50, 69, 100, 131, 219, 264, 414, 464, 502, 614

物を作り出すことがあるので、必ずブランクも試料と並行して同様な操作を行う。抽出溶媒に起因する化合物としては次のようなものがある。

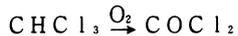
- ・アセトンの縮合による4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンの生成



- ・酢酸エチルの加水分解による酢酸とエタノールの生成



- ・クロロホルムの酸化によるホスゲンの生成



文 献

- 1) 「上水試験方法 解説編」, p.150 (1993), (日本水道協会).
- 2) EPA Method 3820 ; Hexadecan extraction and screening of purgeable organics.
- 3) 環境庁水質保全局水質規制課 監修:「新しい排水基準とその分析法」, p.451 (1994).
- 4) C.L. Arthur and J. Pawliszn, "Solid Phase Micro-extraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fiber", Anal Chem., 62, 2145-2148 (1990).
- 5) J.R. Hancock and G.R. Peters, "Retention index monitoring of compounds of defence interest using desorption gas chromatography", J. Chromatogr., 538, 249-257 (1991).
- 6) 日本分析化学会関東支部 編:「高速液体クロマトグラフィーハンドブック」, (1985), (丸善).