ページ・トラップ法によるかび臭物質の超微量分析*

梶 野 勝 司

1. はじめに

最近、環境における微量有機物の存在が、人への健康影響及び水道における異臭味の観点から問題となっている。発がん性を持つ化合物や異臭味物質は極微量でも人に健康上、また感覚上の影響を及ぼすことから、これらの微量分析が必要である。

水中の揮発性微量有機物は主としてガスクロマトグラフを用いる方法によって測定されるが、用いる検出器の種類によって測定感度が大きく異なる。ECD は有機ハロゲン化合物に特異的に高感度であり、pg またはそれ以下の量を検出できることから、トリハロメタン等の低沸点の有機ハロゲン化合物及び有機塩素系農薬の微量分析が可能である。一般に微量有機物を測定するには、高い感度の検出器を用いガスクロマトグラフ (GC) にできるだけ多くの測定対象物質を導入することになる。GC に用いる検出器は ECD や FPD のように化合物の種類によって高感度なものもあるが、有機物の全てを検出する FID の感度は低い。一方、GC/MS によるマスフラグメントグラフィ (MF 法) は多くの有機物を高感度で検出し、その検出感度は約 10 pg である。これは試料 10ml 中の測定対象物質を全て GC に導入すれば、1 ng/l の測定ができることになる。

水中の微量有機物を測定するには高感度の検出器を用いると同時に、GC に注入する測定対象物質の量を多くする必要がある。そのため、いくつかの濃縮法が用いられており、溶媒抽出法、XAD 樹脂吸着法、活性炭吸着法、クローズド・ループ・ストリッピング分析法、

ページ・トラップ法 (PT 法) 等がある。PT 法は水をばっ気して有機物を水から追い出し、これを適当な捕集剤に捕集した後、捕集剤を加熱して測定対象物質を GC に導入する。比較的低沸点の化合物はこの方法によれば水中に存在する全量を GC に注入することが可能である。著者は比較的高沸点の化合物についても、塩化ナトリウムを添加して行えば水中に存在する全量を GC に注入することが可能であることを見出した。

放線菌やらん藻に起因するかび臭物質は 2-メチルイソボルネオール (MIB) とジオスミンの 2 種類が確認されており、水道水に異臭味障害を起こす有機物として、現在最も一般的に知られているものである。かび臭物質はにおいの閾値が約 10ng/l 程度であり、実際の水中における濃度も低いから、測定は ng/l レベルで行う必要がある。ここでは PT 法と MF 法を組み合わせることで水中の ng/l レベルのかび臭物質を測定する方法について述べる。

2. 測定方法

2.1 MIB とジオスミンの捕集

MIB 及びジオスミンのページ・トラップ状態を図 1 に示す。あらかじめ、 V_1 を開け、 V_2 を閉じて窒素パックに窒素ガスを数 l 充てた後、 V_1 を閉じ、 V_2 を開けておく。試料 90ml をばっ気びんに取り、塩化ナトリウム 10.0g を加え攪拌して完全に溶解した後、ばっ気管を取り付け、ばっ気びんを 30℃ の水槽に入れる。水槽の水位はばっ気管内の試料水付近とする。次いで、ばっ気管の入口、出口を図 1 の窒素流路内にシリコンセパタムを通して接続した後、真空ポンプ (排気量 24l/min) を作動させ、吸引して窒素ガスを 100ml/min の流量で流し、正確に 10 分間ばっ気して捕集管中の TEN-AX-GC (約 0.4g 充てた) に捕集する。

捕集管は低沸点化合物の捕集時には、冷却する必要があるが、MIB、ジオスミンの捕集においては、室温で捕集しても問題がない。しかし、捕集管温度が 40℃ より高いとマスフラグメントグラムのピークがブロードになるので、捕集管をくり返し使用する場合には十分冷却しておく必要がある。

Masashi Kajino

昭和 33 年 大阪市水道局工務部水質試験所

39 年 近畿大学卒業

55 年 大阪市水道局工務部水質試験所

工学博士、技術士

〔趣味〕 テニス 卓球

* Determination of Musty Odours Compounds in water at Low Nanogram-per Liter Levels by using Purge and Trap Method, 昭和 59 年 8 月 31 日受理

図1 パージ・トラップ法の装置

図2 加熱導入装置

2.2 加熱導入とマスフラグメントグラフィ

MIB及びジオスミンを捕集した捕集管は、ばっ気びんから取り出し、直ちに図2に示した加熱導入装置に取り付け、加熱電源とサーミスタ温度計を接続する。キャリアガス流路切り換え三方コミックを直接注入時の流路から加熱導入時の流路に切り換え、キャリアガスを捕集管を通してGCのカラムに流す。次いで加熱導入装置の電源を流し、捕集管の外側に巻いてあるヒーターに電流を流し、捕集管の温度を約20秒間で20°Cまで上昇させる。温度上昇後、加熱導入装置の電源を切り、約2分後にGC/MSのイオン源入口スライドバルブを開けてGCカラムからGC/MSに試料を流す。MFは表1に示した条件で、MIB及びジオスミンのベースピークである $m/z95$ 及び $m/z112$ を多重イオン検出器で同時に測定し、記録計に記録して行う。

3. 分析方法についての検討

3.1 捕集管のエージング

MIBとジオスミンの捕集に用いるTENAXは不純物を含んでいるため、十分エージングする必要がある。TENAX約0.4gを捕集管に充てん後、窒素ガスを通じ、TENAX中の空気と置換した。この時、空気を十分窒素ガスと置換しておかないと、MIB、ジオスミンの捕集が悪くなるし、ジオスミンのピークがブロードになり、保持時間も遅くなった。空気を十分窒素と

表1 GC/MS 測定条件

(Gas chromatograph)
Column: 10% PEG 20M, Chromosorb W, AW DMCS (60-80 mesh), glass 3 mm×2 m.
Injection port temp.: 200°C,
Column temp.: 140°C
Carrier gas flow rate: He 30 ml/min
(Mass spectrometer)
Shimadzu LKB-9000B
Ion source temp.: 250°C
Ionizing voltage 70 eV
(Massfragmentography)
Detector: Multi ion detector. 4 channel
Selected ion: MIB= m/z 95, Geosmin= m/z 112

図3 TENAX-GC 充てん捕集管の構造

置換するには常温で30分以上、窒素ガスを流量50 ml/minで流して行った。捕集管は捕集管内を窒素ガスで置換した後、窒素ガスを流しながら約250°Cに加熱したまま1昼夜ないし2昼夜エージングをした後、冷却して試料の捕集に用いた。

本法において低濃度域の測定精度を確保するには、捕集管の十分なエージングと汚染の防止が特に重要であった。捕集管のエージングを行う時、捕集管を図3のIの状態のままでエージングを行うと、捕集管出口側ガラスカラム内と注入針がTENAX中の高沸点化合物により、汚染された。その結果、MIBがジオスミンの捕集脱離時に吸着が起り、ピークがブロードになったり、MIB、ジオスミンが検出されなくなった。そこで捕集管の汚染を防ぐため、捕集管のエージングは次のようにして行った。図3のIIに示すように捕集管のキャリアガス出口側袋ナットを取りはずし、キャリアガス入口側袋ナットとシリコンセプタムに取り換え、キャリアガス入口側は開口とする。図2のIIで加熱導入時と逆にキャリアガス出口から窒素ガスを注入針を通じて流し、空気を窒素ガスで置換後、加熱してエージングした。エージングが終了すると捕集管の

キャリアガス入口側のカラム内壁がTENAX中の高沸点化合物により汚染しているから、少量の脱脂綿にメチルアルコールを浸ませてカラム内壁をふき、清浄にした。その後、図3のIに示す捕集及び加熱時の状態に組み立て、試料の測定に用いた。

3.2 塩化ナトリウム添加量の影響

MIB100ng/l溶液に塩化ナトリウム1～35gを段階的に添加し、マスフラグメントグラムのピークの高さから添加量とMIB捕集量の関係求めた。塩化ナトリウム添加率7%までは捕集量の増加が少ないが、7%から20%までは添加量に比例して捕集量が大きく増加した。添加率20%以上になると捕集量の増加は見られなかった。ばっ気流量100ml/min、捕集時間10分間では塩化ナトリウムの添加量が多いほど捕集量は塩化ナトリウムが無添加のものに比べて、添加率10%で6倍、35%で15倍に増加した。

また、塩化ナトリウムを添加すると、添加率5%以上では、ばっ気に用いる窒素ガスの気泡がそれ以下の添加率と比べて非常に微細になった。したがって、塩化ナトリウムの添加は、塩析効果と同時に気液境界面積の増加が起こり、かび臭物質の水中からの追い出し効率をより大きくすると考えられる。

4. おわりに

塩化ナトリウム添加、PT-MF法は100mlという少ない試料で1 ng/l以上のMIB及びジオスミンを同時に、変動係数5～6%の精度で測定することができるし、1時間に数試料の測定が可能である。本法は比較的沸点の高い化合物にも適用することができることから、今後多くの揮発性有機物の分析に利用が拡大されるものと考えられる。

せせらぎ

第5回(社)日本水質汚濁研究協会 セミナーを終えて

去る7月11、12日の2日間にわたりまして「生物膜による水処理セミナー」を開催いたしました。当協会主催のセミナーはこれで第5回目となりましたが、前回のセミナーと同様130名に及ぶ方々の御参加をいただきました。このように多数の参加者を数えましたのは、生物膜による水処理法に対する関心の高さの表れであり、この技術の重要性を示すものであります。生物膜法の適用範囲は広く、水道から下水処理にまで及んでおり、またこの技術に対する研究も、大学での基礎的研究から実際のプロセスの設計に至るまで幅広いものがあります。今回のセミナーにおきましては、そのような幅広さを反映できるよう多方面の方々に講師

をお願いし、それぞれの立場で興味深い御講演をいただきました。講師の方々には御多忙の折にもかかわらず、テキスト用の原稿を執筆いただき、また時間的制約のある中で御講演いただくなどの御協力をいただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。なお、セミナー講演集を御希望の方は、協会事務局に多少余部がございますのでお問い合わせ下さい。

当協会では、今後も皆様の御要望に沿ったタイムリーなセミナーを開催していきたいと考えております。またセミナーの開催を通じて、当協会の諸活動の一端を非会員の方々にも知っていただき、会員の輪が広がることを期待しており、その効果も出ているようであります。会員の皆様におかれましても、当協会の活動に引き続き御協力下さいますようお願い申し上げます。

第5回(社)日本水質汚濁研究協会セミナー係