

水中の異臭物質の分析 —クロルピリホス、フェノール類—

日野 隆信, 中西 成子

Determination of Odor-producing Compounds in Water —Chlorpyrifos and Phenols—

Takanobu HINO and Shigeko NAKANISHI

1 はじめに

井戸水と水道原水の化学薬品臭の原因物質の分析を行ったので前報に引き続いて報告する¹⁾。

2 井戸水の異臭原因物質の分析

平成5年12月14日県内の民家で自家用井戸水を使用している民家の池のフナが死亡し、井戸水に化学薬品臭がするということで、保健所が環境調査を行った。その結果、近隣の民家で白アリ駆除を行ったことがわかり、農薬混入の可能性が強いので井戸水を使用している住民への飲用禁止を指導すると共に、異臭井戸水を当所に搬入した。ただちにジクロロメタン抽出法¹⁾と固相抽出法²⁾で前処理し、ガスクロマトグラフ質量分析法で分析をおこなった。分析条件は次の通りである。

- ・固相カラム：ミリポア製 Sep-Pak Plus PS-2
- ・ガスクロマトグラフ質量分析計：フィニガンマツト製Magnum
- ・測定質量範囲：50~450
- ・ガスクロ条件：分離カラムはJ & W製DB-5 ms, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm, 長さ30m。カラム温度は50℃で2分間保持し、25℃/minで150℃まで昇温後4℃/minで230℃まで昇温、さらに5℃/minで260℃まで昇温して4分間保持。注入法はスプリットレス注入（スプリットレス時間0.75分）。注入口温度は220℃

図1に対象井戸水のジクロロメタン抽出試料溶液のトータルイオンクロマトグラムを示した。トータルイオンクロマトグラム上に強度の強いピークが出現したので、NISTの質量スペクトライブラリーでサーチをおこなった結果、クロルピリホスが検索された。クロルピリホスは有機リン系農薬でクロルデンが1986年9月に使用禁止になったことに伴い、代替品として白アリ防除によく使用されるようになってきている。類似化合物としてクロルピリホスメチルも使用されるので、クロルピリホス標準液（10mg/ℓヘキサン溶液）及びクロルピリホスメチル標準液（10mg/ℓヘキサン溶液）を調製し、ガスクロマトグラフ質量分析計に注入して、保持時間と質量スペクトルを比較して検水中のクロルピリホスの存在を確認した。クロルピリホスメチルもわずかであるが、検水中に存在していたのでクロルピリホスと同時に定量した。定量は

クロルピリホスについては質量数314、クロルピリホスメチルについては質量数288を使い、検量線法で濃度を算出した。定量結果はクロルピリホス0.29mg/ℓ、クロルピリホスメチル0.0001mg/ℓ未満であった。

クロルピリホスの水質基準目標値は0.004 mg/ℓ以下とされているので³⁾、ただちに、汚染井戸水の汲み出し除去と周辺井戸8ヶ所について検査を行った。保健所の迅速な対応により、汚染は広がらずにすみ汚染井戸のクロルピリホス濃度も平成6年1月6日には0.0084mg/ℓに減少した。

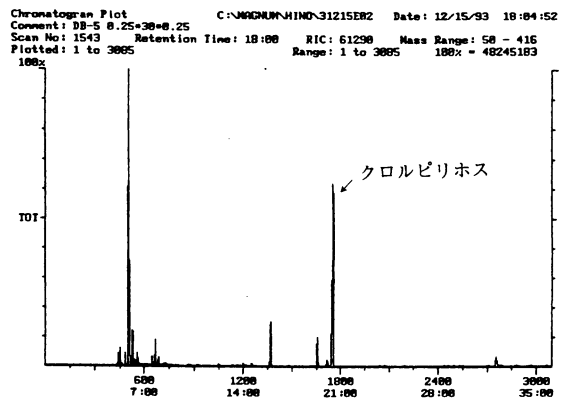


図1 異臭井水のトータルイオンクロマトグラム

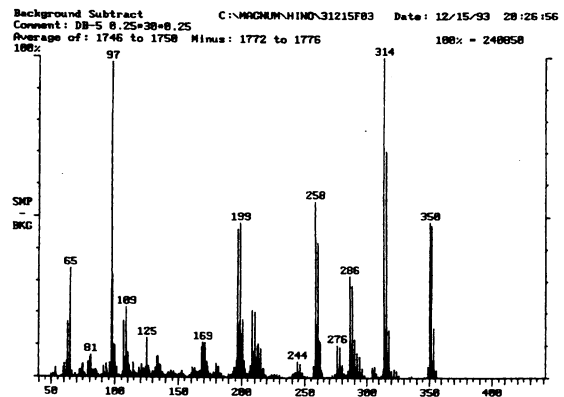


図2 クロルピリホス標準物質の質量スペクトル

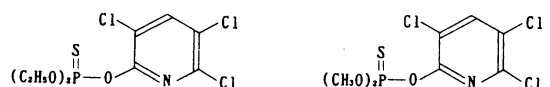


図3 クロルピリホス、クロルピリホスメチルの構造式

3 水道水の異臭原因物質の分析

水道水に化学薬品臭がするため平成6年5月18日に河川水、原水、浄水処理工程水計6検体が搬入された。原水に臭気は少なく、浄水で薬品臭が強くなるのでフェノール類の混入が推定された。フェノール自身は0.1mg/l以下では異臭を感じないが、0.002mg/lのフェノールを含む原水に塩素注入すると、塩素化フェノール類が生成して特有の臭味を与える¹⁾。

全ての検水のフェノール類を4-アミノアンチピリン法で定量し、取水口原水（塩素注入前）と沈殿池水（塩素注入後）については酸性ジクロロメタン抽出/ガスクロマトグラフ質量分析法でフェノール類の同定を行った¹⁾。ガスクロマトグラフ質量分析計の条件は次の通りである。

- ・ガスクロマトグラフ質量分析計：フィニガンマツ製Magnum
- ・測定質量範囲：50～350
- ・ガスクロ条件：分離カラムはJ&W社製DB-5 ms、内径0.25mm、膜厚0.25μm、長さ30m。カラム温度は40℃で4分間保持し、10℃/minで240℃まで昇温。注入法はスプリットレス注入（スプリットレス時間0.75分）。注入口温度は230℃

図5に浄水場原水のジクロロメタン抽出試料溶液のトータルイオンクロマトグラムを示した。トータルイオンクロマトグラム上に強度の強いピークが出現したので、NISTの質量スペクトライブラリーでサーチをおこなった結果、クレゾールが検索された。クレゾールはオルト、メタ、パラと3種類の異性体が存在し質量スペクトルが同一であるため、ピークの保持時間からメタ及びパラの混合体であることを確認した。フェノールは標準品の保持時間付近を検索したが見つからなかった。

採水地点と4-アミノアンチピリン法によるフェノール類濃度(C₆H₅O₂H換算mg/l)を図4に示したが、採水最上流部、支川からもフェノール類が検出された。この浄水場では数年の周期で化学薬品臭が一過性に発生しており、今回は化学薬品臭の発生と同時に一斉に河川を遡上してサンプリングを行ったが、最上流部、支川ともにフェノール類が検出されているので汚染源を特定できなかった。再び化学薬品臭の発生が起こった時に、最上流部のダムも含めて採水地域を拡大すると共に、自然環境由来の可能性も含めて調査する必要がある。

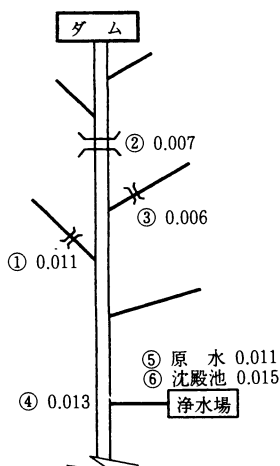


図4 採水地点とフェノール類濃度の単位はmg/l

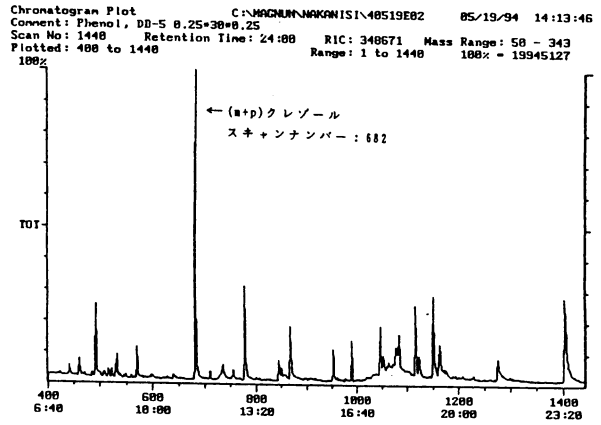


図5 浄水場原水のトータルイオンクロマトグラム

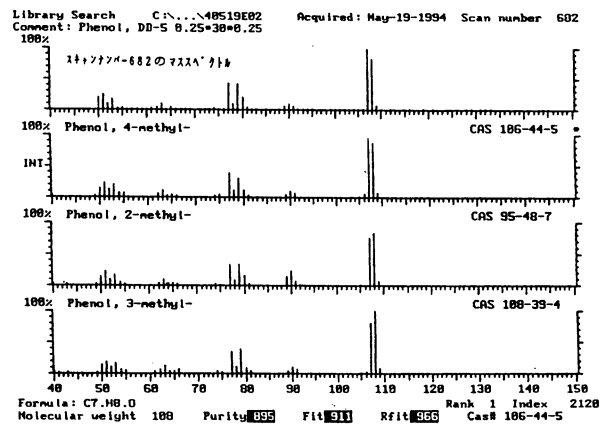


図6 浄水場原水スキャンナンバー682のライブラリーサーチ結果

文 献

- 1) 日野隆信, 中西成子: 井水中の植物様腐敗臭の分析, 千葉衛研報告, 16, p63-67 (1992).
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 「上水試験方法」, p.324, 日本水道協会 (1993).
- 3) 厚生省通知 衛水第152号「ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について」, 平成2年5月31日.
- 4) 厚生省生活衛生局水道環境部監修: 「上水試験方法・解説編」, p.506, 日本水道協会 (1993).