

紫外外部吸収性親水性低分子有機物の総括指標の検討

岐阜大学工学部
岐阜大学流域環境研究センター
岐阜大学工学部
岐阜大学工学部

○学生員 西澤 喜代和
正会員 湯浅 晶
正会員 松井 佳彦
学生員 服部 圭

1.研究目的

流域で使用された農薬などの有機化合物による水道水源の汚染が問題となっている。個々の化学物質の濃度を測定するためにはガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS) 等による高度な分析技術が必要である。また、水道水源中に検出される有機化合物は数100種類にも及ぶ。本研究は、このような微量な有機化合物による水源の汚染を総括的な指標で表すことを目的とする。ただし、すべての微量有機化合物を網羅する指標を開発するのは困難であるので、本研究では、①検出が容易（紫外外部吸収性である）。②天然の有機物（フミン質）と区別できる（天然のフミン質が高分子であるのに対し、農薬等は低分子である）。③水に流出しやすい（親水性である）といった種類の有機化合物の総括濃度を表す指標について検討する。

2.測定方法

試料水は、平成8年5月から7月に採取した河川水A・B・Cを用いる。この河川水は濃縮しないものと10倍濃縮したものの2種類を測定する。河川水中の不純物や本研究に不必要な高分子化合物を取り除くために、濃縮なしの河川水は0.20 μ mのフィルターを通過させてから測定を行い、10倍濃縮の河川水は、遠心式ろ過フィルターを使って分子量5000以上の高分子化合物を取り除いてから測定を行う。測定は、研究目的にある①～③の項目を満たす事ができる分子排除高速液体クロマトグラフ（SEG-HPLC）によった。測定条件を表1に示す。

カラム	日立化成工業 CLW-520
移動相	リン酸塩緩衝液
流量	0.6 mL/min
指標	波長 220nm, 260nm における 紫外外部光度 (E220, E260)

表1 測定条件

3.解析方法

図1にSEG-HPLCによって測定された物質の濃度の計算方法例を示す。ピーク①にフミン酸やフルボ酸等の高分子有機物が表れ、ピーク②にシマジン等の低分子有機物（農薬）が表れる。本研究では、ピーク②の時間に表れるものを対象とし、求めたい低分子有機物（農薬）が図1の t_1 から t_2 の間に表れるとした時の総括濃度の計算方法を(1)式に記す。

- V (mL)
- A
- v_0 (mL)
- q (mL/min)
- y (cm⁻¹)
- t (min)
- : 試料水量
- : 濃縮倍率
- : HPLC への注入量
- : 通水流量
- : HPLC 上の紫外外部光度
- : 保持時間

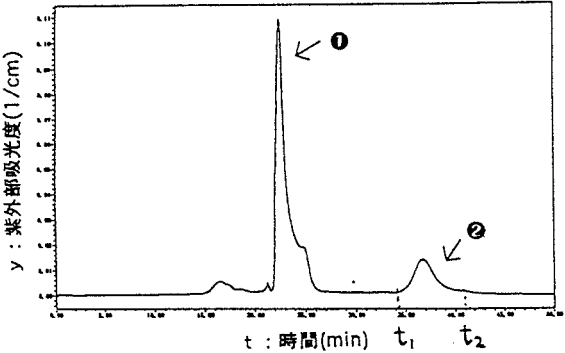


図1 SEG-HPLC出力図 (E220)

$$\text{試料水の親水性農薬による紫外外部吸光度 } C : C = \frac{q}{v_0 A} \int_{t_1}^{t_2} y dt \quad (\text{cm}^{-1}) \quad \text{--- (1)}$$

この測定濃度では t_1 から t_2 の間にどのような低分子有機化合物（農薬）が含まれているかが未知である。そこで、河川水から検出される個々の農薬の保持時間と紫外外部に吸収がある農薬を知るために河川水中に存在する農薬を SEG-HPLC に打ち込み、保持時間の目安と紫外外部吸収性の有無を測定しておく。その農薬データと試料水の親水性農薬による紫外外部吸光度の値 C と GC-MS 等による試料水中の農薬類の成分分析結果の 3 つのデータを比較して相関性を求める。さらに GC-MS 等によって測定された化学物質の濃度が、SEG-HPLC によって総括的な濃度として表現できることを検討する。

4. 実験結果

各農薬の流出時間の目安と紫外外部吸収性の有無を確認するための測定を行っていないため、GC-MS で測定された農薬のうち水溶解度が 400ppm 以上のものを親水性とし、かつ紫外外部に吸収されると仮定した。この仮定に基づいて選んだ GC-MS の農薬濃度と SEG-HPLC による E220 の値の関係を図 2 に示す。直線は回帰分析を行った近似直線である。3 河川とも GC-MS の農薬濃度結果と SEG-HPLC の測定結果に相関がみられた。特に高濃度になるにつれてよい結果が得られた。しかし、E220 の値が大きい時にも、GC-MS の農薬濃度が低い時がいくつかみられ、信頼性の高い結果とはならなかった。この原因の一つに親水性で紫外外部に吸収があると仮定した農薬の選定に問題があるか、河川水中には GC-MS で測定しきれていない農薬類が含まれていると考えられる。また指標が E 260 の方は mol 吸光度係数が小さいため SEG-HPLC の測定では感度が低くピークがほとんどないものが多かった。そこで E220, E260 ともに検出感度を上げるため 10 倍濃縮した河川水の測定を行ってみる必要がある。

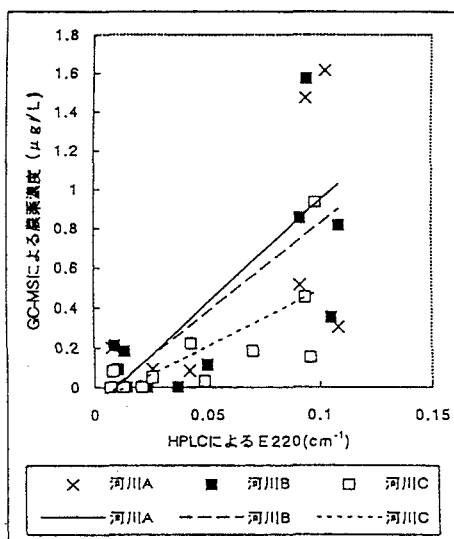


図 2 E220 における相関図

5. 結論と今後の課題

- ・ SEG-HPLC によって測定された親水性農薬による E220 と GC-MS による成分分析結果に相関がみられた。
- ・ 10 倍濃縮した河川水の測定を行う必要がある。
- ・ 農薬の保持時間の目安をつけるための測定を行う必要がある。
- ・ 現段階では親水性の低分子有機物を対象としているが、疎水性の低分子有機物についてもデータを取り相関性を検討したい。
- ・ GC-MS による農薬濃度結果と SEG-HPLC の E220, E260 の値との比較方法、相関性を増すための実験方法などを検討する必要がある。