

5. 加熱脱着 GCMS を用いた水道水中の劣化異物分析

柳瀬 剛士
北本 靖子
吉村 誠司
春田 知昭

1. はじめに

本市が高度浄水処理を導入してから 20 年以上が経過し、かび臭やカルキ臭などの異臭味やトリハロメタンなどの消毒副生成物が低減された安心・安全な水道水を供給することができるようになった。しかしながら、浄水場から供給する水が良質であっても、給水栓に至るまでの過程で問題が生じる場合がある。本市では、年間約 200 件程度の水道水質に関する問い合わせを受け付けているが、そのうち異物に関するものが、約 3 割を占めており（図-1）、水道水中の異物は目視でわかるため、水道水に対する大きな不安要因となりうる。このため、本市では、形状観察に加えて、走査型電子顕微鏡（以下、SEM）と付属のエネルギー分散型 X 線分析装置（以下、EDS）を用いた分析やフーリエ変換赤外分光光度計（以下、FT-IR）を用いた分析を行うことで、異物を同定し、発生源の特定に努めている¹⁾。しかしながら、特に水道用ゴムパッキン由来の黑色異物については、長期間、温水や塩素に接触することで劣化し、当初の物性から変化していることが多く、上記に示した分析機器による同定が困難となる場合が多い。

そこで、表面の劣化状態に関係なく異物に含まれる有機化合物の情報を取得することが可能な加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、TD-GCMS）を用いた水道水中の劣化異物の分析について検討したので報告する。

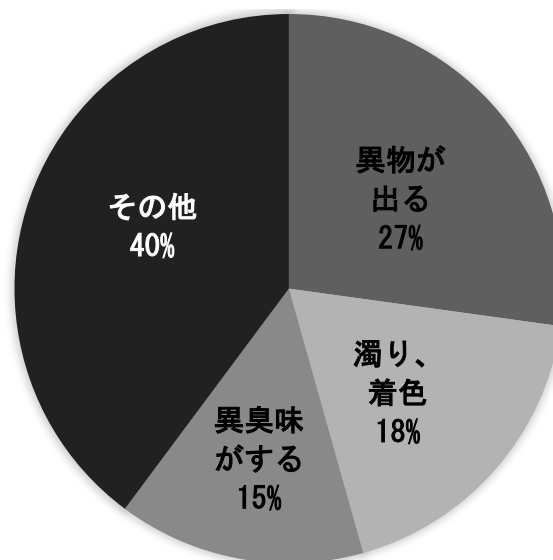


図-1 水道水質に関する
問い合わせ件数
（令和元年度）

2. 異物の試験方法

2.1 試料

試料として、本市水質試験所の実際の蛇口にて 10 年程度使用していた水道用黒ゴムパッキン（以下、劣化異物）を用いた。この劣化異物の表面には、亀裂や黒粉化などの劣化が認められた。また、新品の水道用ニトリルゴムパッキンを標準品として使用した。これらの試験試料は、精製水で洗浄した後、可能な限り周囲の水を除去し、恒温乾燥器（乾燥温度 60℃程度）で十分乾燥してから、分析に供した。

2.2 分析機器と測定条件

表面状態の観察は SEM（日本電子製 JSM-6510A）、元素分析は EDS（日本電子製 JED-2300）を用いて行った。FT-IR（日本分光製 FT/IR4700）を使用した測定は、一回反射 ATR 法とし、波数 500cm^{-1} から 4000cm^{-1} の範囲の赤外吸収スペクトルを測定した。また、試験試料中に含まれる有機化合物の定性分析は、TD-GCMS（島津製作所製 TD-30R GCMS-QP2020NX）を用いて、約 1～3mg の試料を 200℃で加熱脱着させた後、GCMS により測定した。

3. 結果と考察

3.1 SEM-EDS による劣化異物の評価

図-2 に、劣化異物の SEM 画像および EDS 元素分析の結果を示す。SEM 画像の結果から、微細なクラックなど表面状態の劣化が観察された。また、EDS 元素分析で、炭素 (C)、酸素 (O)、硫黄 (S)、塩素 (Cl) が検出されており、C と S についてはゴム由来と考えられる。O と Cl については水道水中の塩素とニトリルゴムが反応することにより²⁾ 検出されたと推定された。

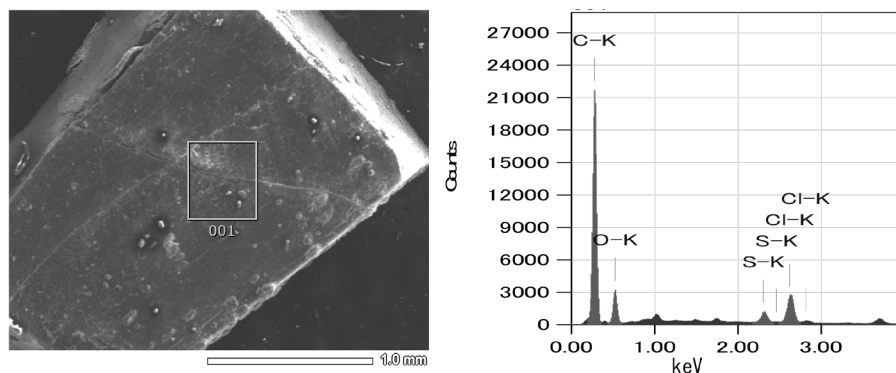


図-2 SEM-EDS による異物分析（左：SEM 画像、右：EDS 元素分析結果）

3.2 FT-IR による劣化異物の評価

図-3 に、劣化異物（A）と標準品（B）の FT-IR による測定結果を示す。また、水道水中に含まれる塩素によるゴムの表面劣化の影響を確認するため、標準品を 13% 次亜塩素酸ナトリウム溶液に 1 か月浸漬させた試料（以下、塩素処理標準品、C）の測定結果も併せて示した。これらの結果から、劣化異物や塩素処理標準品は標準品に比べ、 1460cm^{-1} の $-\text{CH}_2-$ 結合や 970cm^{-1} の $-\text{CH}=\text{CH}-$ 結合のピークが減衰していることが確認された。これはゴムパッキンが水道水中の塩素と反応して、ゴム成分に由来する特徴的な官能基が消失したためと推定され、劣化異物のライブラリ検索のヒット率が減少し、定性が困難となる要因と考えられた。

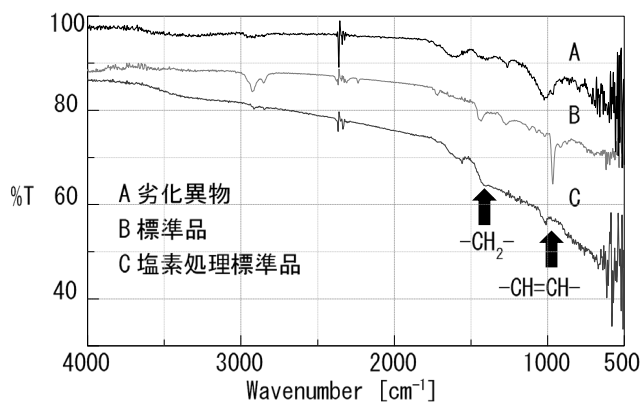


図-3 FT-IR による測定結果

3.3 TD-GCMS による劣化異物の評価

一般的なゴムの成分分析として、GCMS によるゴムの老化防止剤や加硫促進剤などの配合剤を定性する方法が知られていることから³⁾、これらの成分を TD-GCMS で測定した。図-4 に、TD-GCMS による標準品と劣化異物の分析結果を示す。標準品と劣化異物の両方についてゴムの老化防止剤に使用されている 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンと加硫促進剤であるベンゾチアゾール³⁾が検出されており、10 年程度使用の劣化異物であれば、表面の状態に関係なく標準品と同様に配合剤の成分を検出できることがわかった。

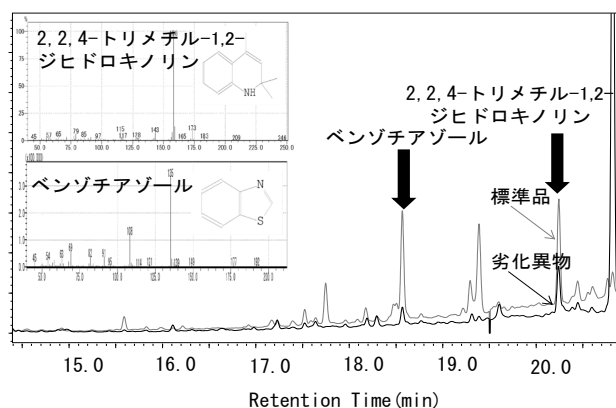


図-4 TD-GCMS による分析結果

4. まとめ

- 1) 水道用ゴムパッキンを SEM で表面観察したところ、微細なクラックなどの劣化状態を確認することができた。また、EDS 元素分析により劣化異物を構成する元素を特定することができた。
- 2) FT-IR を用いて劣化異物を分析した結果、水道水中に含まれる塩素によってゴム由来の特徴的なピークが減衰し、定性が難しくなることがわかった。
- 3) TD-GCMS を用いて劣化異物中の有機化合物を分析したところ、ゴムの配合剤として使用されている 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンとベンゾチアゾールが検出された。

今後、TD-GCMS の分析条件を最適化し、さらに異物の種類や使用年数などのデータを蓄積していくことで、TD-GCMS を用いた異物分析のデータベースを構築するとともに他の分析手法と併用することで、劣化異物の特定精度の向上を図っていきたい。

5. 参考文献

- 1) 春田ら、水道水中の異物分析における専用ライブラリの活用、日本水道協会第64回全国水道研究発表会講演集、pp. 40-43 (2013)
- 2) 光橋ら、高濃度残留塩素による NBR の劣化現象とその劣化メカニズム、日本ゴム協会誌、第 78 巻第 3 号、pp. 98-102
- 3) ゴム-ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS 法) による老化防止剤の同定 [JIS K 6241:2012]