

誘導体化ガスクロマトグラフ (ECD) 法による 水試料中の臭化物イオン定量

堀内 雅人 小林 浩

Determination of Bromide Ion in Water Samples by
Derivatization Gas Chromatography (ECD)

Masato HORIUCHI and Hiroshi KOBAYASHI

陸水中の臭化物イオンは、同じハロゲンイオンである塩化物イオンと比較してはるかに少ない¹⁾。

臭化物イオンは水道水質基準の対象項目には入っていない。しかし、浄水処理過程で生成する基準項目の臭素化トリハロメタンとの関係が指摘されており¹⁾、水道原水中の臭化物イオン濃度を把握することはトリハロメタン対策に重要と考えられる。

水試料中の臭化物イオンの定量法は温泉水(比較的高濃度の臭化物イオンを含む)や井戸水等についてイオンクロマトグラフ法によるものが報告されている²⁻⁷⁾。また、地下水等の微量臭化物イオンを誘導体化(メチル化)し、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法で定量(検出限界0.01mg/l)した報告がある⁸⁾。

イオンクロマトグラフ法では、定量下限値の低いものでも0.05mg/lなので、濃度の低い陸水中の臭化物イオンを定量するのはやや困難と考えられる。一方メチル化ヘッドスペースガスクロマトグラフ法による定量法は試料の前処理に一時間以上要する。

ここでは環境水中の微量臭化物イオンを簡便にかつ高感度に測定することを目的に食品中の臭素定量法(臭化物イオンを誘導体化後溶媒抽出ガスクロマトグラフ法にて測定)⁹⁾を準用し、水試料中の微量臭化物イオンの測定を検討した。また、環境水試料中の臭化物イオンの測定を行いその由来を検討した。

実験方法

1. 試料

(1) 標準試料

臭化物イオン標準液(和光純薬工業㈱イオンクロマトグラフ用1,000mg/l)を精製水で段階的に希釈し、臭化物イオン濃度が0.001~2.0mg/lとなるように標準試料を作成した。

(2) 環境水試料

山梨県内で採取された水道水等に使用されている地

下水17試料、河川水6試料、計23試料を環境水試料とした。

2. 試薬

0.1mol/l 過マンガン酸カリウム溶液:有害金属測定用を精製水に溶かし作成。

10%(w/v) スルファミン酸溶液:特級試薬を精製水に溶かし作成。

3-ペンタノン:試薬特級。

2mol/l 硫酸:有害金属測定用を精製水と混和し作成。

n-ヘキサン:水質試験用。

無水硫酸ナトリウム:残留農薬試験用。

臭化物イオン標準液:1,000mg/l イオンクロマトグラフ用

なお、試薬はすべて和光純薬工業㈱製を用いた。

3. ガスクロマトグラフ測定条件

機種:ヒューレットパッカード5890シリーズII ECD
付き

カラム:DB-5(30m×0.53mm×1.5μm キャピラリーカラム)

カラム温度:50℃

注入口温度:200℃

検出器温度:300℃

昇温条件:50℃(1min)→10℃/min→200℃(1min)

キャリアーガス:ヘリウム(流量50ml/min)

4. 測定操作

食品中の臭素定量法⁹⁾に準じた測定操作のフローチャートを図1に示した。このフローチャートにより各標準試料及び環境水試料中の臭化物イオンを3-ペンタノン臭素誘導体にして溶媒抽出後、GC(ECD)で測定した。また、河川水試料に臭化物イオンとして0.001~0.1mg/lとなるよう標準試料を添加し、添加回収試験を行った。環境水試料については、塩化物イオン、硝酸イオン、

硫酸イオンをイオンクロマトグラフ法により測定した。

結果及び考察

1. 標準試料の測定と添加回収試験

作成した種々の濃度の標準試料を各々4回測定した。標準試料を誘導体化することにより生成した2-ブロモ-3-ペンタノン（臭化物イオンとして濃度0.01mg/l）のガスクロマトグラムを図2に示した。各試料におけるピーク面積の変動係数（CV%）は0.1~0.9と良好であった。

この測定結果を基に検量線を作成したところ、濃度0.001~0.5mg/lの範囲で良好な直線性を示した（図3）。

添加回収試験の結果を表1に示した。添加濃度0.001, 0.01, 0.1mg/lの3種類について1回の回収操作を行い4回の測定を行った。回収率は、添加濃度0.001mg/lでは70~81%であったが、0.01, 0.1mg/lでは105~111%と良好であった。

濃度0.001mg/lの標準試料、添加回収試料について、添加回収試験での回収率はやや低かったが、標準試料測定ではこの濃度でピークが充分確認でき、変動係数も良好であった。このことから本方法における定量下限値を0.001mg/lとした。

2. 環境水試料中の臭化物イオン濃度

本方法による県内河川水、地下水試料中の臭化物イオン濃度測定結果を表2に示した。測定は各試料について1回行った。測定された最高濃度は0.038mg/lであった。これは埼玉県における調査結果⁸⁾や、東京都多摩地域の調査結果⁷⁾と比較して低い値であった。

環境水（陸水）中の臭化物イオンの由来として、地質、含臭素農薬、塩化カリ肥料、海からの送風塩等が指摘されている^{1,10)}。今回測定した環境水試料中の臭化物イオンと硝酸イオン（硝酸性窒素に換算）は、水道水水質基準を大きく下回っており、これら試料について人為的汚

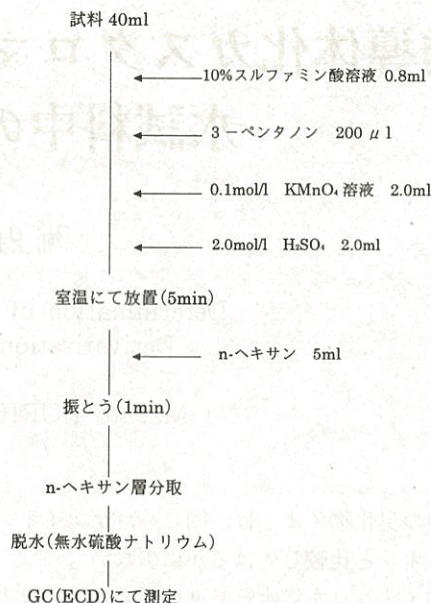


図1 試料中の臭化物イオン測定操作フローチャート

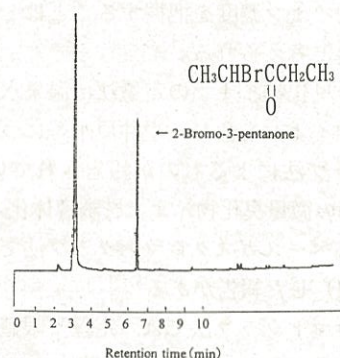


図2 標準試料（臭化物イオンとして濃度0.01mg/l）の誘導体化により生成した2-ブロモ-3-ペンタノンのガスクロマトグラム

表1 添加回収試験結果

添加量 (mg/l)	平均回収率 (%)	CV (%)
0.001	76	7.1
0.01	106	0.5
0.1	110	1.6

（繰り返し測定：4回）

表2 県内環境水中の臭化物イオン濃度

(mg/l)	河川水 (n=6)	地下水 (n=17)
最大値	0.035	0.038
最小値	0.003	0.004
平均値	0.011	0.020
中央値	0.005	0.019

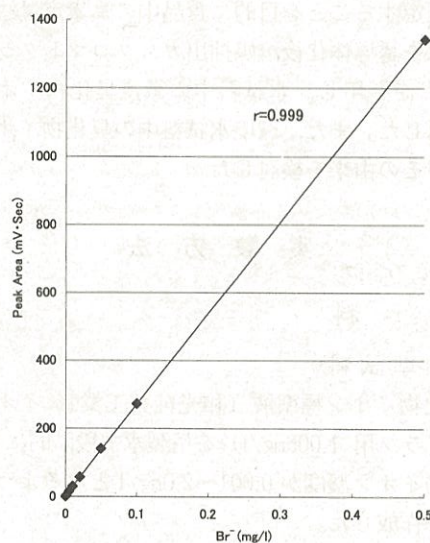


図3 臭化物イオン検量線

染の影響は少ないと考えられた。

今回測定した地下水と河川水の臭化物イオン濃度を比較すると、地下水の濃度がやや高い傾向が見られた(表2)。しかし、地下水試料数(17試料)に対して河川水試料数(6試料)が少ないため今後河川水試料のデータを集積し解析を進めていく必要がある。

河川水試料中最も高い濃度を示した試料は、採水地点上流に比較的含有物質の多い温泉(塩類泉)が存在する地点のもので、その影響を受けたものと考えられた。

3. 臭化物イオンとその他の陰イオンとの相関

測定した地下水試料と河川水試料中の臭化物イオンと塩化物イオンとの間に比較的高い正の相関が認められた(図4)。地下水試料における臭化物イオンと塩化物イオンとの間の正の相関の存在は、広瀬らにより報告されている⁸⁾。自然界中の臭化物イオンは主にアルカリ金属やアルカリ土類金属の臭化物として塩化物とともに存在する¹⁾。よってこの相関関係は地質等自然由来である可能性が考えられた。

地下水試料において臭化物イオンと硫酸イオンとの間に相関が認められた(図5)。この要因解明については今後さらに検討が必要と考えられた。なお、河川水試料ではこの相関は認められなかった。

地下水試料、河川水試料とも臭化物イオンと硝酸イオンの間には相関は認められなかった。

ま と め

誘導体化ガスクロマトグラフ法による食品試料中の臭素測定法を準用し、水試料中の臭化物イオン測定を検討したところ次の結果を得た。

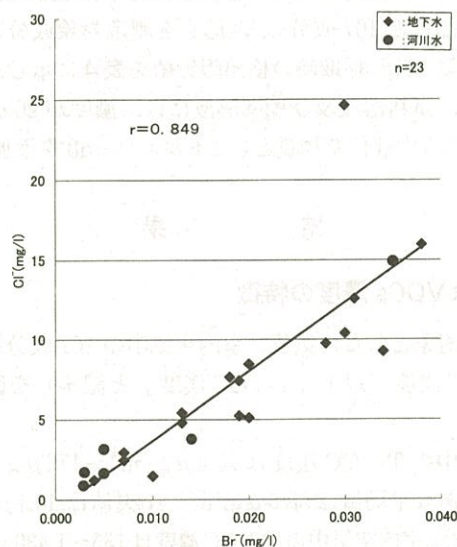


図4 Br⁻とCl⁻の相関(地下水・河川水)

1. 水試料中の臭化物イオンを定量下限値 0.001mg/l で定量することができた。また、検量線も 0.001~0.5mg/l の間で良好な直線性を示した。
2. 山梨県内の河川水、地下水試料合わせて 23 試料中の臭化物イオンを測定したところ、濃度範囲は 0.003mg/l~0.038mg/l であった。最高値は埼玉県や東京都における調査結果より低い値であった。
3. 環境水中の臭化物イオンと塩化物イオンとの間に正の相関が認められ、この相関関係は地質等自然由来である可能性が考えられた。また、地下水試料については臭化物イオンと硫酸イオンの間にも正の相関が認められた。

文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法・解説編[2001]，261~263
- 2) 中岡寿子ら：分析化学，30，T97~T101(1981)
- 3) 中山和好，小室芳洵：千葉衛研報告，12，50~52(1988)
- 4) 中山和好，小室芳洵：千葉衛研報告，13，40~43(1989)
- 5) 田崎貞男ら：栃木衛研所報，24，70~80(1994)
- 6) 大沼正行ら：山梨衛公研年報，43，1~4(1999)
- 7) 小西浩之ら：東京衛研年報，52，240~244(2001)
- 8) 広瀬義文ら：埼玉衛研所報，22，48~51(1988)
- 9) 日本薬学会編：衛生試験法・注解[2000]，409~410
- 10) 結田康一，駒村美佐子：農業環境技術研究所報告，3，1~21(1986)

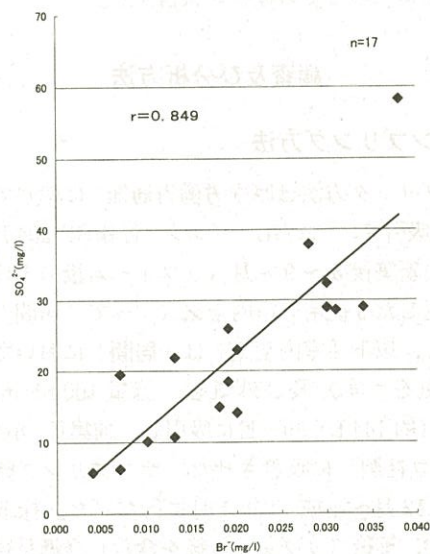


図5 Br⁻とSO₄²⁻の相関(地下水)