

氏名 (本籍)	岩間 紀知 (和歌山県)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第584号
学位授与日付	令和2年9月30日
専攻	生産開発システム工学専攻
学位論文題目	測定手法の最適化による水道水質検査方法の測定精度の改善—非イオン界面活性剤とクロロニトロフェンに対して— (Improvement of measurement accuracy of tap water quality analytical method for nonionic surfactant and chlornitrofen by optimization of measurement technique)
学位論文審査委員	(主査) 教授 玉川 一郎 (副査) 教授 リム リーフ 教授 李 富生

論文内容の要旨

水道水の安全を確保するため、水質に係わる全ての項目について高い検査精度で濃度測定し、その結果を浄水処理施設の操作運転に反映したことによる水道システム全般の統合管理が重要である。水道水質の検査における精度確保を図るため、厚生労働省は2013年に「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」(以下、ガイドラインと記す)を通知し、標準検査法の設定時あるいは新しい標準検査法の導入時にガイドラインに示された評価基準を満足できることを予め確認することを検査機関に求めている。このガイドライン制定以前に示された標準検査法については、ガイドラインに示された評価基準に対応した必要な測定精度を満たせない恐れがある。また、一部の水質項目に係わる標準検査法については、必要な真度、精度又は定量下限を確保できない可能性が高い「参考法」に位置付けられているものもある。そこで本研究では、それらの検査法のうち、検量線の直線性や結果の再現性に関する問題が多く報告されている非イオン界面活性剤(NIS)告示法と、「参考法」であり、かつ農薬類に対して求められる定量下限値(目標値の1/100)を満足できていないクロロニトロフェン(CNP)通知法の両標準検査法について、水道水質検査におけるより一層の精度確保を目的として、測定手法の最適化による検討を行った。

NISの検査法については、検量線の直線性や結果の再現性に関する問題がこれまで多く報告されているが、これらは主にNISの吸着による損失と発色操作部における収率の低さが原因であると推測された。そこで、固相抽出部についてはメタノール溶液を用いて試料容器を洗い込むこととした。また、発色操作部については、これを構成するCo-NCS法(チオシアンコバルト酸(II)アンモニウムとの反応による錯化合物の形成)とPAR法(4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノールによる発色)の2つの錯形成反応に対し、それぞれ錯体の形成条件と収率に着目し、収率を高めた錯形成条件を確立することを通じて検査法の精度が改善されると考え、発色操作部を構成する錯形成反応の諸条件の最適化に関する検討を行った。その結果、Co-NCS法については、0.1 mol/L チオシアン酸コバルト溶液(pH 7.6)を用いることによって錯生成量をNIS告示法と比べて2倍以上に高めることが明らかになった。PAR法については、PAR溶液(PAR濃度100 mg/L, pH 6)を用い、200 rpmで40分間振とうすることによって、NIS告示法と比べて錯生成量を2.5倍以上に高めることができることを示した。これらの錯形成反応の最適化により、必要な供試水量を告示法の半分(500 mLから250 mL)に減少させることが可能になった。提案した最適化条件の妥当性はNISの検量線、及び溶解性有機物濃度が異なる数種類の水道水と水道原水に対して行った添加回収実験による回収率に基づき評価を行った。更に、提案

した最適化条件に対応して得られた NIS 錯体の生成量を、既往の研究報告で示されている NIS 錯体に関する 3 種類の推定化学種を用いて求めた値と比較した結果、Co-NCS 法において有機相中に抽出された NIS 錯体の化学種は、 $[(\text{NIS})_2\text{-Co}^{2+}] \cdot \text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$ である可能性が示唆された。

CNP の検査法については、目標値の 1/100 まで精度よく測定できる CNP 及びその代謝物である CNP-アミノ体の LC-MS/MS による一斉分析法を確立することを目的として検討を行った。イオン化については、CNP の分子構造内に、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法) により高いイオン化効率を得られる官能基を有していないことを考慮し、大気圧化学イオン化法 (APCI 法) を選定した。検討を通じて、APCI 法ネガティブモードにおいて、 $[\text{M}-\text{Cl}+\text{O}]$ 型のフェノキシドイオンの生成を確認するとともに、その生成効率が最大となる移動相の条件を確立した。また、CNP-アミノ体については、APCI 法ポジティブモードを用いた CNP との同時測定とした。試料水を固相抽出により 100 倍濃縮することで、目標値の 1/100 まで CNP 及び CNP-アミノ体を同時に測定できることを示した。提案した測定条件に基づき添加回収試験を行った結果、両物質ともに、検量線及び水道水添加回収試験の両方の項目で妥当性評価の基準を満たしていることが明らかになった。更に、水系移動相への酸添加物の有無と種類を変化させた場合における、APCI 法ネガティブモードで生成するバックグラウンドイオンについて検討したところ、メタノール及び水を用いた場合に m/z 77 (HCO_4^-) が高い強度で生成することを確認した。また、水系移動相に気相酸性度の高い酸添加物を加え、その濃度を高めると反応場における負イオン化阻害が生じ、 m/z 77 > 60 (HCO_4^-) の強度と CNP-d₄ の相対強度の両方が低下することが明らかになった。このことから、APCI 法ネガティブモードにおいて、 m/z 77 > 60 の強度をモニターすることで、水系移動相添加物による反応場の負イオン化阻害の程度を推測できる可能性が示唆された。

論文審査結果の要旨

本論文は、水道水質の検査対象となっている非イオン界面活性剤とクロルニトロフェンの測定手法の最適化に関する検討を行い、水道水質検査の精度確保と水道システムの統合管理に資する有用な知見を見出しており、学術と応用の両面において水道工学への寄与が大きいと評価されることから、博士 (工学) の学位論文に適合しているものと判定した。

最終試験結果の要旨

学位審査委員会は、提出論文の基礎となる発表論文 (査読付論文 2 編) の内容を確認し、8 月 24 日 (月) に開催された学位論文公聴会における論文提出者との質疑応答、その後の口頭試問などに基づき慎重に審査した結果、最終試験に合格と判定した。

発表論文

1. 岩間紀知, 中村弘揮, 李富生: 錯形成反応の最適化による非イオン界面活性剤検査法の測定精度の改善, 水道協会雑誌, 第 89 巻, 第 2 号, pp. 2-12, 2020.
2. 岩間紀知, 中村弘揮, 李富生: 固相抽出-LC-APCI-MS/MS による水道水中のクロルニトロフェン (CNP) および CNP-アミノ体の測定手法の検討, 水道協会雑誌, 2020 (印刷中).