

[ノート]

水道水中のハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の PTV-GC/MS 法による高感度分析法の開発

川元 達彦* 矢野 美穂 森田 寛子 三橋 隆夫

Development of a Highly Sensitive Method for Analysis of Haloacetaldehydes and Haloacetones in Tap Water by PTV-GC/MS Methods

Tatsuhiko KAWAMOTO*, Miho YANO, Hiroko MORITA and Takao MITSUHASHI

*Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of
Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

During the water purification process, disinfection by-products, such as haloacetaldehydes and haloacetones are formed by ozone or chlorination. The sensitive analytical method for 4 haloacetaldehydes and 6 haloacetones in tap water was developed by programmable temperature vaporization (PTV)-GC/MS. Aqueous haloacetaldehydes and haloacetones were extracted with MTBE after acidifying with H₂SO₄. These extracts were analyzed by PTV-GC/MS. The quantitation limits of haloacetaldehydes and haloacetones by using these methods were 0.05-0.1µg/L and 0.05µg/L, respectively. Furthermore, we conducted a water-quality test using this method for 15 water samples collected from 15 monitoring points in the Hyogo Prefecture. Haloacetaldehydes and haloacetones were detected at the level of ND-11.0µg/L and ND-1.7µg/L, respectively.

I はじめに

日本では、水道法水質基準改正（2004年4月1日付）以降、多くの消毒副生成物が逐次改正で規制強化されてきた¹⁾。具体的な例として、ホルムアルデヒドは新たに基準項目として位置づけられ、吸入暴露経路から発がん性を考慮して基準値80µg/Lが設定された。また、抱水クロラール（トリクロロアセトアルデヒド）は水質管理目標設定項目（目標値20µg/L）に設定され、アセトアルデヒドは要検討項目（目標値未設定）として設定された²⁻⁴⁾。これらの消毒副生成物は、トリハロメタンおよびハロ酢酸と同様に、河川水中のフミン質や類似物質と浄水処理のオゾンや塩素との反応により生成することが知られている⁵⁾。しかしながら、ホルムアルデヒドやアセトアル

デヒド以外のハロアセトアルデヒド類、ハロアセトン類は中間体として生成することが知られているが⁶⁾、水道水中の存在実態に関する研究は殆どなされていない。水道水の安全性を確保するためには、これらの消毒副生成物の分析法開発および実態調査は重要と考えられる。

アルデヒド類の分析法については、従来、GC/ECD法⁷⁾が主流であったが、著者らは選択性の高いGC/MS法による分析法を開発し、実態調査に適用してきた⁷⁾。一方、ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の分析法については、GC/ECD法が報告^{8,9)}されているが、GC/MS法による分析法は殆ど検討されていない。従って、より選択性が優れ、かつ高感度なGC/MSによる分析法開発が必要となっている。

近年、当研究所では異臭苦情の水道水について緊急分析対応として、ハロアセトン類のひとつである揮発性1,1,1-トリクロロアセトンをページ&トラップ (P&T)-GC/MS法により同定・定量し、水道水への混入経路の特定に寄与した。しかし、不揮発性のハロアセトン類やハロアルデヒド類を含む飲料水健康危機管理への迅速対

健康科学部

*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター
健康科学部 川元 達彦

応も重要であることから、大容量注入機能(PTV: Programmable temperature vaporization)と溶媒抽出-GC/MS法を組み合わせた一斉分析法の開発を行ったので、それらの結果について報告する。また、兵庫県水道水質管理計画¹⁰⁾に基づく監視14地点の水道水および異臭苦情の水道水の含有量調査も行ったので併せて報告する。

II 材料と方法

1. 試料等

1.1 試薬等

1) 分析対象ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類：①クロロアセトアルデヒド、②ジクロロアセトアルデヒド、③トリクロロアセトアルデヒド、④トリブロモアセトアルデヒド、⑤クロロアセトン、⑥1,1-ジクロロアセトン、⑦ブロモアセトン、⑧1,1,1-トリクロロアセトン、⑨1,3-ジクロロアセトン、⑩1,1,3-トリクロロアセトンとした。このうち、異臭原因物質となった1,1,1-トリクロロアセトンの構造式を Fig. 1 に示した。

これらの混合標準液は、各種標準品(東京化成工業社製)をいずれも t-ブチルメチルエーテル(MTBE)で1,000mg/L濃度のものを調製し、一定量を混和して100mg/Lの標準原液を調製した。この混合標準原液をMTBEで適宜希釈し、各種実験に必要な標準溶液を調製した。

2) 精製水：Milli Q SP. TOC(ミリポア社製)で調製したものを精製水とした。

3) ミネラルウォーター：添加回収実験に用いたミネラルウォーターはエヴィアン(エヴィアン社製、フランス)を用いた。pH、SS(浮遊物質)の測定については、上水試験法¹¹⁾に準拠して行った。

4) 塩化ナトリウム：塩化ナトリウム(和光純薬工業社製)は特級を使用し、電気炉で500℃、5時間乾燥した後、使用時までデシケーター中に保存した。

5) 有機溶媒：MTBEは関東化学社製の水質試験用を、メタノール、n-ヘキサンは残留農薬試験用5,000(和光純薬工業社製)を用いた。

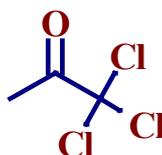


Fig. 1 Chemical structure of 1,1,1-trichloroacetone

2. GC/MS 分析条件

1) 測定条件の検討

ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類のGC/MS分析条件(昇温、カラム条件等)をTable 1に示した。

なお、高感度化を目的にPTV機能と大容量5μLを注入条件とした。

2) ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類のモニターイオン

ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類のモニターイオンをTable 2に示した。これらの特徴的なイオンを用いて定量を行った。

3. 水中ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の溶媒抽出-PTV-GC/MS分析

水中ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類は、溶媒抽出-PTV-GC/MS分析を行った。即ち、試料水中50mL(またはハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の標準液として、0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0μg/Lを含む様に精製水を加えて50mLとしたもの)を、共栓付試験管50mLに採り、硫酸(1+1)を3.2mL加えて強酸性(pH<0.5)とし、塩化ナトリウム20gとMTBE(3mL, 2mL)を加えて激しく振とうする抽出操作を2回繰り返して行い、ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類を抽出した。

Table 1 GC/MS operation conditions

GC/MS : TSQ Quantum GC (Teruo Fisher Scientific co., Ltd.)	
Column : Vocol (I.D. 0.25mm, Length 30m, Phase thickness 1.5μm)	
Carrier Gas : He (1mL/min)	
PTV: 40°C (2min) → 10°C/min → 280°C (10min)	
Oven temp. : 40°C (5min) → 5°C/min → 220°C	
Injection volume : 5μL	
Mode : Full scan, SIM	
Ionization energy : 70 eV	Ionization current : 150 μA
Source temp. : 185 °C	Interface temp. : 280 °C

Table 2 Monitor ion of haloaldehydes and haloacetones

No.	Compounds	Monitor ion (m/z)		
1	chloroacetaldehyde	50	78	80
2	dichloroacetaldehyde	83	84	112
3	chloroacetone	77	78	92
4	trichloroacetaldehyde	82	111	119
5	1,1-dichloroacetone	63	83	91
6	bromoacetone	93	136	138
7	1,1,1-trichloroacetone	97	119	125
8	1,3-dichloroacetone	77	126	128
9	1,1,3-trichloroacetone	77	79	83
10	tribromoacetaldehyde	173	175	254

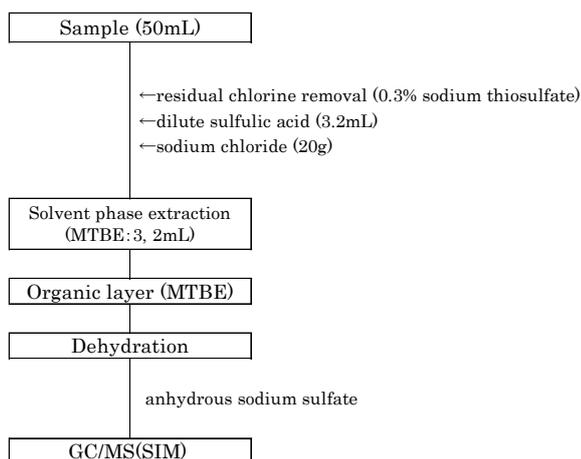


Fig. 2 Analytical procedures for haloaldehydes and haloacetones

そして、無水硫酸ナトリウムで脱水したものを検液とし、PTV-GC/MS 分析に供した (Fig. 2)。ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の分析のための検量線作成 (濃度範囲: 0, 0.05~20.0 μ g/L) および定量にあたっては、選択的イオン検出 (SIM) 法により測定を行った。

本法におけるハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の添加回収実験の平均回収率と変動係数は、5 回の繰り返し実験により求めた。

4. 水道水中のハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の実態調査

兵庫県水道水質管理計画¹⁰⁾に基づいた水質監視地点のうち、監視 14 地点 (水源種別: 湖沼水 1 地点, 河川水 5 地点, 伏流水 2 地点, 浅井戸 4 地点, 深井戸 2 地点) について、2013 年 6 月 25 日に採水した水道水を用いた。また、2013 年 8 月 28 日に異臭苦情の相談があった水道水 (水源種別: 河川水) についても測定を行った。

各地点から採取した水道水を、0.3% (W/V) のチオ硫酸ナトリウムにより脱塩素を行った後、このうち試料水 50mL を II の 3. の方法に従って、ハロアセトアルデヒド類及びハロアセトン類を MTBE で抽出を行い、これを分析用検液とした。

III 結果および考察

1. PTV-GC/MS によるハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の分析法

1) PTV-GC/MS 分析条件

4 種類のハロアセトアルデヒド類と 6 種類のハロアセトン類の計 10 種類のトータルイオンクロマトグラムを Fig. 3 に、また各測定物質の保持時間を Table 3 に示し

た。いずれの測定物質も高極性の Vocol カラム (スペルコ社製) での分離は良好であった。図には示していないが、微極性~中極性カラムではクロロアセトアルデヒドは保持されず、また MTBE である抽出溶媒ピークとの分離が困難であった。高橋ら⁸⁾は、著者らと同じ Vocol カラムを用いた GC/MS 分析においてクロロアセトアルデヒドの確認は MTBE と重なるため困難であり、GC-ECD で定量を行ったとの報告がなされているが、著者らのカラム昇温条件では保持時間 6.97 分にクロロアセトアルデヒドのピークを認め、ライブラリー検索でも一致した。この理由を検討した結果、著者らの昇温条件では初期温度 40 $^{\circ}$ C であるのに対して、高橋ら⁸⁾は初期温度 45 $^{\circ}$ C であり、また昇温条件の違いが理由の一つとなっている可能性が考えられた。

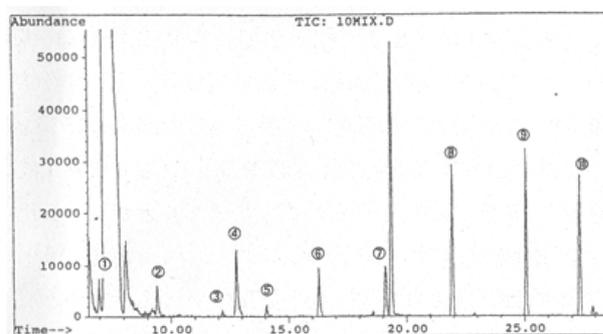


Fig. 3 Total ion chromatogram of haloacetaldehydes and haloacetones

Haloacetaldehydes and haloacetones: 1mg/L

- ① chloroacetaldehyde ② dichloroacetaldehyde
- ③ chloroacetone ④ trichloroacetaldehyde
- ⑤ 1,1-dichloroacetone ⑥ bromoacetone
- ⑦ 1,1,1-trichloroacetone ⑧ 1,3-dichloroacetone
- ⑨ 1,1,3-trichloroacetone ⑩ tribromoacetaldehyde

Table 3 Retention time, regression equation, correlation coefficient (r), limit of quantitation (LOQ) of haloaldehydes and haloacetones

No.	Compounds	R.T. (min)	Regression equation*	r	LOQ (μ g/L)
1	chloroacetaldehyde	6.97	y=359996x	0.994	0.1
2	dichloroacetaldehyde	9.46	y=139299x	0.994	0.05
3	chloroacetone	12.12	y=100722x	0.998	0.05
4	trichloroacetaldehyde	12.76	y=259992x	0.993	0.05
5	1,1-dichloroacetone	14.03	y=100031x	0.999	0.05
6	bromoacetone	16.28	y=193999x	0.999	0.05
7	1,1,1-trichloroacetone	19.08	y=122997x	1.000	0.05
8	1,3-dichloroacetone	21.89	y=599962x	1.000	0.05
9	1,1,3-trichloroacetone	25.07	y=544999x	1.000	0.05
10	tribromoacetaldehyde	27.38	y=109023x	0.999	0.05

*: Conc. 0.05~20.0 μ g/L
(9points: 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 μ g/L)

また、本研究では PTV 機能による試料注入法を採用していることも分離度を高めている理由と考えられた。

2) マススペクトル解析

4 種類のハロアセトアルデヒド類と 6 種類のハロアセトン類の計 10 種類のうち、クロロアセトアルデヒドおよびジクロロアセトアルデヒドを例として Fig. 4 にマスパターンを示した。

クロロアセトアルデヒドは塩素の同位体から分子プロトン化イオン[M]⁺の m/z78 と m/z80 が検出され、強度としては強いピークとして検出された。また、[ClCH₂-CHO]⁺が開裂した[ClCH - •]⁺の m/z50, (m/z48) が特徴的なイオンとして検出されたことから、m/z78, m/z80, m/z50 のイオンを定量イオンとした (Table 2)。

ジクロロアセトアルデヒドも塩素の同位体から分子プロトン化イオン[M]⁺の m/z112 と m/z114 が検出された。また、m/z84 と m/z86 が強いピークとして検出されたが、これは[Cl₂CH-CHO]⁺が開裂した[Cl₂CH₂]⁺と推定された。これらのイオンのうち、m/z112, m/z86 及び m/z84 を定量イオンとした。

他のハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類についても同様の解析を行い、Table 2 に示す特徴的なフラグメントイオンを定量イオンとした。

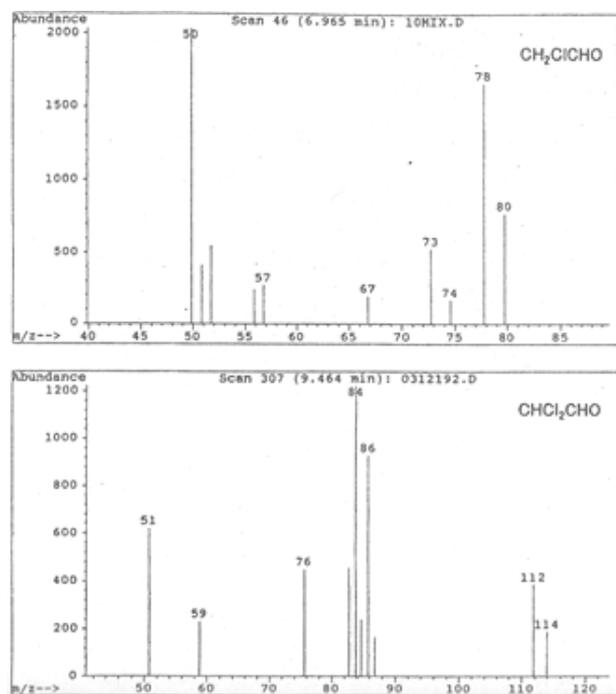


Fig. 4 Mass spectrum of haloacetaldehydes
Upper panel: chloroacetaldehyde, 1mg/L
Lower panel: dichloroacetaldehyde, 1mg/L

3) 検量線と定量下限値

検量線の一次式, 相関係数および定量下限値を Table 3 に示した. 各ハロアセトアルデヒドおよびハロアセトン濃度とピーク面積値との相関係数は r=0.993 以上と高い値を示し, 濃度応答性の直線性が極めて良好であった。

定量下限値を Signal/Noise (S/N) 比=10 として求めると, クロロアセトアルデヒドは 0.1µg/L であり, それ以外はすべて 0.05µg/L であった. これらの結果は, Gonzalez ら⁹⁾, 高橋ら⁸⁾らの結果と比較して高感度であった。

上記の両者の結果は, いずれも GC/ECD 法によるものであったが, 著者らの PTV-GC/MS による方法は, より選択性が高く, かつ高感度であったことから, 有用な分析法と考えられた。

4) 添加回収実験

水道水にはハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類が含まれているため, 測定物質を全く含まないミネラルウォーターを用いて水中濃度 0.1µg/L の添加回収実験を行った. 抽出操作 (前処理) を行っていない無処置群における各化合物の検量線式から求めた回収率と変動係数を Table 4 に示した. クロロアセトアルデヒドの 50.2%を除いて, いずれの化合物においても 80.1%~103.0%と満足できる回収率が得られた. クロロアセトアルデヒドの回収率について, 高橋ら⁸⁾は 0.4µg/L の添加濃度で, 中性水溶液においては 41.5%, 酸性水溶液においては 23.7%であったと報告している. また, その原因はクロロアセトアルデヒドの水への溶解性が高いためであったとしている. 著者らの結果も同様に低い回収率であったが, その変動係数は 4.4%と再現性が良好であったため, 定量可能と判断した。

一方, クロロアセトアルデヒド以外の化合物の変動係数は 2.8~4.0%と再現性の高い結果であった。

Table 4 Recoveries of haloaldehydes and haloacetones in tap water

No.	Compounds	Spiked(µg/L)	R(%)	CV(%)
1	chloroacetaldehyde	0.1	50.2	4.4
2	dichloroacetaldehyde	0.1	80.1	3.9
3	chloroacetone	0.1	97.3	2.9
4	trichloroacetaldehyde	0.1	103.0	3.0
5	1,1-dichloroacetone	0.1	98.5	4.0
6	bromoacetone	0.1	84.0	3.9
7	1,1,1-trichloroacetone	0.1	99.2	3.0
8	1,3-dichloroacetone	0.1	100.0	3.6
9	1,1,3-trichloroacetone	0.1	100.0	3.8
10	tribromoacetaldehyde	0.1	99.2	2.8

(n = 5)

2. 水道水中ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の濃度調査

兵庫県水道水質監視 14 地点におけるハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の濃度調査を PTV-GC/MS 法を用いて行った。

ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の調査結果を Table 5 に示した。トリクロロアセトアルデヒドが比較的高い濃度で検出されたが、最高濃度は 11.0 $\mu\text{g/L}$ あり、目標値 20 $\mu\text{g/L}$ に比べると低濃度レベル (概ね 1/2 濃度) にあった。この他に、1,3-ジクロロアセトン、1,1,3-トリクロロアセトンを除いて、多くのハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類が検出されたが、低濃度レベルにあった。これらの結果は、高橋ら¹²⁾の東京都内の水道水の調査結果と概ね一致していた。

以上、これらの結果から、水質基準で規制されたト

リクロロアセトアルデヒドの最高濃度値は、規制値の概ね 1/2 の濃度レベルにあり、この他の消毒副生成物については低濃度レベル (1.4 $\mu\text{g/L}$ 以下) であることが分かった。一方、異臭苦情のあった水道水から、1,1,1-トリクロロアセトンのみが最高濃度値 5.0 $\mu\text{g/L}$ で一過性に検出された (Fig.5)。この水道水から検出された化学物質のマススペクトルは、1,1,1-トリクロロアセトン標準溶液と同じマススペクトルであり、同様の臭い成分であったことから、異臭原因物質と断定された。

IV 要旨

水道水中ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類について、PTV-GC/MS 法による分析法の開発と実態調査を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 本研究で開発したハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類は、従来、GC/ECD 法で分析されていたが、PTV 機能と MTBE を用いた溶媒抽出-GC/MS 法の組み合わせにより、選択性が高く高感度な一斉分析が可能となった。これらの定量下限値は、0.05~0.1 $\mu\text{g/L}$ であった。
2. ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類について、ミネラルウォーターを用いて添加回収実験を行った結果、ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類の回収率は、クロロアセトアルデヒドの 50.2%を除いて、80.1%~103.0%と満足できる回収率が得られた。変動係数は 4.4%以下と再現性の高い結果であることを認めた。これらの結果から、本分析法の有用性が明らかとなった。
3. 本法を兵庫県水道水質管理計画に基づいた監視 14 地点の水道水中ハロアセトアルデヒド類およびハロアセトン類濃度調査に適用した結果、それぞれ、ND~11.0 $\mu\text{g/L}$ 、ND~1.7 $\mu\text{g/L}$ の濃度範囲で検出されることが分かった。
4. 異臭苦情の相談があった水道水からは、1,1,1-トリクロロアセトンのみが最高濃度値は 5.0 $\mu\text{g/L}$ で検出され、標準溶液と同じマススペクトルおよび同じ臭い成分であったことから、原因物質と断定された。

謝辞

本稿を終えるにあたり、試料の採取等にご協力頂きました兵庫県健康福祉部生活衛生課、管轄健康福祉事務所並びに各市町水道事業体の関係者の皆様に深く感謝いたします。

文献

Table 5 Concentration of haloaldehydes and haloacetones in tap water

No.	Compounds	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	
		Min.	Max.
1	chloroacetaldehyde	N.D.	1.4
2	dichloroacetaldehyde	N.D.	0.8
3	chloroacetone	N.D.	1.7
4	trichloroacetaldehyde	N.D.	11.0
5	1,1-dichloroacetone	N.D.	0.4
6	bromoacetone	N.D.	0.2
7	1,1,1-trichloroacetone	N.D.	0.4
8	1,3-dichloroacetone	N.D.	N.D.
9	1,1,3-trichloroacetone	N.D.	N.D.
10	tribromoacetaldehyde	N.D.	0.1

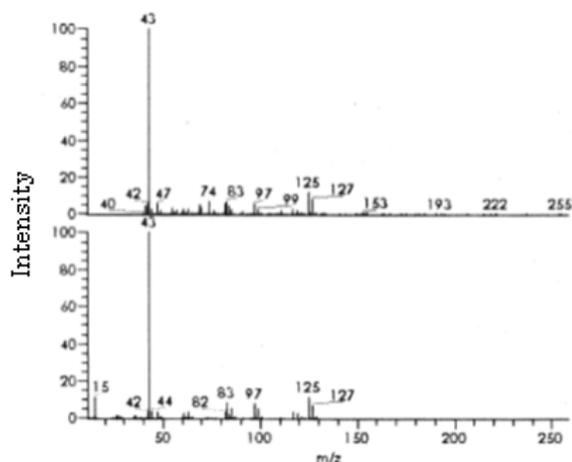


Fig. 5 Mass spectrum of 1,1,1-trichloroacetone

Upper panel: mass spectrum of order-causing sample

Lower panel: mass spectrum of 1,1,1-trichloroacetone standard solution (50 $\mu\text{g/L}$)

- 1) 厚生労働省：「水質基準に関する省令」，平成 15 年 5 月 30 日，厚生労働省令第 101 号 (2003)
- 2) 厚生労働省健康局水道課長通知：「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正並びに水道水質管理における留意事項について」，平成 15 年 10 月 10 日，健水発第 1010001 号 (2003)
- 3) 厚生労働省健康局長通知：「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正について」，平成 15 年 10 月 10 日，健水発第 1010004 号 (2003)
- 4) 厚生労働省健康局水道課長通知：「水道水質管理計画の策定にあたっての留意事項について」の一部改正について，平成 16 年 1 月 22 日，健水発第 0122002 号 (2004)
- 5) 高橋保雄，森田昌敏：水道水及び水道原水中の微量有機化合物の一覧表，環境化学，6(3)，375-400 (1996)
- 6) 日本水道協会編：上水試験方法 2001 年版，P107-114，P119-120，P247-257，日本水道協会出版，東京 (2001)
- 7) 川元達彦，巻幡希子，寺西清：水道水中ホルムアルデヒドのGC/MSを用いた迅速，正確かつ高感度な分析法の検討．兵庫衛研報，36，114-118 (2001)
- 8) 高橋保雄，森田昌敏：水道水中のハロゲン化消毒副生成物の多成分系統分析法，環境化学，7(3)，495-506 (1997)
- 9) Gonzalez, A.C., Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D.: Determination of newly identified disinfection by-products in drinking water. Proc AWWA Water Qual. Technol. Conf., 2000(3-2), 1146-1164 (2000)
- 10) 兵庫県健康生活部生活衛生課：「兵庫県水道水質管理計画」，平成 6 年 3 月策定(第 1 次) (1994)，平成 17 年 9 月策定(第 2 次) (2005)
- 11) 日本水道協会編：上水試験法 2011 年版，Ⅱ．理化学編，P76，P92，東京 (2011)
- 12) 高橋保雄，森田昌敏：水道水中のハロゲン化消毒副生成物，環境化学，8(3)，455-464 (1998)

[平成26年3月28日受理]