

においてまったく検出されなかった。通常の処理と比べれば非常に低い。生成能については次亜塩素酸ナトリウムを用いているため大きな差は出ていないが、前二酸化塩素処理を用いているためかB系のほうが若干低い値になっている。

②ハロ酢酸

トリハロメタン同様前段までの処理で除去できている。(検出されず)また、実施設においても検出される事はあまり無い。また、生成能については前二酸化塩素の効果は薄いですが、トリハロメタン同様濃度は、実施設>A系>B系となっている。

③その他

ハロアセトニトリルなどは比較的安くハロ酢酸と同じような結果であったが、ホルムアルデヒドについては高い値であった。また、その値は従来処理を行なったほうが低いという結果であった。これまでの施設で、ホルムアルデヒドに関しては原水においても検出し、除去率も悪い。

これまでの調査では、高度処理が良好な事、消毒剤との接触時間が短い、などの条件が重なり、明確な差は出てこなかった。今後は、この点も考慮し、①後砂ろ過水を処理せず放置する②生成能については二酸化塩素を添加した系も準備する③臭素イオンが比較的高い湖沼であるため臭素系のハロ酢酸にも着目し検査をする。

1. 2. 4 高度浄水処理施設における生成実態

大阪府水道部では水道水中のかび臭やTHMsに代表される塩素消毒副生成物の低減化を目的として、平成10年7月に大阪府の3浄水場(村野浄水場、庭窪浄水場そして三島浄水場(原水はすべて淀川表流水))でオゾン・GAC処理を付加した高度浄水処理を全面稼働させた。稼働後4年弱を経過した現在、THMsは送水末端においても従来処理の1/3以下濃度を維持しているし、臭気物質は完全に除去されている。

ここでは平成11年6月に指針値が強化されたハロ酢酸類に注目し、大阪府の実態調査結果を報告する。

(1)村野浄水場の概要

村野浄水場は約180万m³/日の処理能力を有するわが国で最も大きな浄水場である。処理系統としては、①沈殿池とろ過池を一つの建屋内に配した階層式浄水場、②沈殿池とろ過池を平面に配した従来型の平面系浄水場の2系統がある。階層式浄水場の高度浄水施設は平成6年7月に稼働していたが、平面系を含めた高度浄水処理の全量化は平成10年7月である。図32に処理フローを示す。

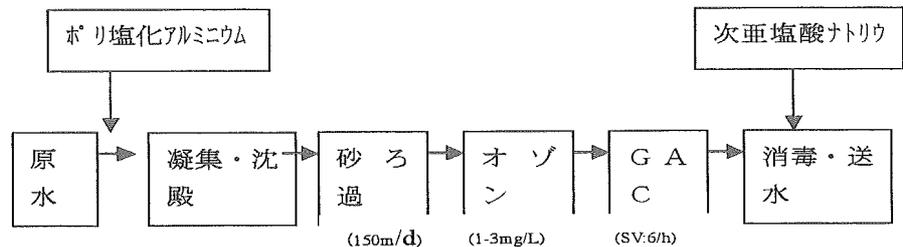


図 32 村野浄水場の処理フロー

は、①沈殿池とろ過池を一つの建屋内に配した階層式浄水場、②沈殿池とろ過池を平面に配した従来型の平面系浄水場の2系統がある。階層式浄水場の高度浄水施設は平成6年7月に稼働していたが、平面系を含めた高度浄水処理の全量化は平成10年7月である。図32に処理フローを示す。

(2)ハロ酢酸9物質の測定法

図33に大阪府のハロ酢酸測定フローを示す。測定にはGC/ECDを用いたが、測定条件を表14、定量限界を表15に示した。

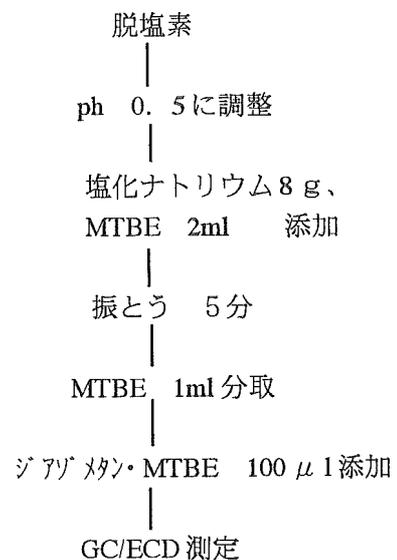


図 33 ハロ酢酸類の測定フロー

表 14 GC の測定条件

項目	測定条件
カラム	SUPELCO SPB-1701, 30m×0.32mm ID,0.25 μm film
昇温条件	40℃(8min)→8℃/min→120℃→20℃/min→250℃(1min)
インジェクション	1 μl, 200℃, スプリットレス
検出器	ECD, 250℃
キャリアガス	ヘリウム, 1.0ml/min

(3) ハロ酢酸類の検出状況

1) 原水のハロ酢酸 9 物質の生成能

表 16 に原水のハロ酢酸 9 物質の生成能

試験結果をまとめた。ここで生成能とは pH7、20℃ の条件下における 24 時間生成濃度である。大阪府ではハロ酢酸 9 物質を平成 12 年 2 月より測定しているが、表 16 では平成 12 年度と 13 年度の結果としてまとめた。両年度とも原水で生成されるハロ酢酸は 9 物質の内、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸そしてジプロモ酢酸である。平成 13 年度の最大値でみるとそれぞれ 0.024mg/L、0.033mg/L、0.005mg/L、0.001mg/L であった。

2) 村野浄水場浄水と送水末端でのハロ酢酸類の生成実態

表 17 に高度浄水のハロ酢酸 9 物質の生成実態をまとめた。ここで、村野浄水場浄水とは村野浄水場の送水、A 分岐点とは村野系の送水末端地点(到達時間:約 2 日)、B 浄水池とは村野浄水場と A 分岐点の中間に位置する滞留時間が約 4 時間の浄水池である。

原水に塩素を添加して生成するハロ酢酸類すなわちジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸そしてジプロモ酢酸の高度浄水及び送水系での生成濃度は数 μg/L であり、極めて低濃度に処理されていることが示された。

3) 従来処理浄水と高度浄水処理浄水の比較

ジクロロ酢酸とトリクロロ酢酸について、従来処理時(前塩素・急速ろ過方式)から高度浄水処理への以降にともなう生成濃度の推移を図 34 と図 35 に示した。

図 34 によると、村野浄水のジクロロ酢酸は従来処理時は 0.015mg/L に達

表 15 定量限界(mg/L)

ハロ酢酸	定量限界
モノクロロ酢酸	0.010
ジクロロ酢酸	0.001
トリクロロ酢酸	0.001
モノプロモ酢酸	0.001
ジプロモ酢酸	0.001
トリプロモ酢酸	0.060
プロモクロロ酢酸	0.001
ジプロモクロロ酢酸	0.020
プロモジクロロ酢酸	0.010

表 16 村野浄水場原水のハロ酢酸生成能

ハロ酢酸	H12.2 から H13.3			H13.4 から H14.2		
	最高値	最小値	平均値	最高値	最小値	平均値
モノクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ジクロロ酢酸	0.024	0.015	0.020	0.024	0.017	0.020
トリクロロ酢酸	0.031	0.023	0.026	0.033	0.024	0.028
モノプロモ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジプロモ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
トリプロモ酢酸	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
プロモクロロ酢酸	0.011	0.004	0.006	0.005	0.004	0.005
ジプロモクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
プロモジクロロ酢酸	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

表 17 村野浄水場浄水と送水系でのハロ酢酸生成実態(村野浄水場原水)

ハロ酢酸	H12.2 から H13.3			H13.4 から H14.2		
	最高値	最小値	平均値	最高値	最小値	平均値
モノクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ジクロロ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
トリクロロ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
モノプロモ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジプロモ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
トリプロモ酢酸	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
プロモクロロ酢酸	0.003	<0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
ジプロモクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
プロモジクロロ酢酸	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

する場合があっ

た。また、送水系のB浄水池では指針値である0.020mg/Lに達する場合があった。しかしながら、平成10年7月の高度浄水処理稼働後は送水末端のA分岐においても生成濃度は数 $\mu\text{g/L}$ 程度であり極めて低濃度で推移している。このような高度浄水処理によるジクロロ酢酸の大きな低減は図35に示すようにトリクロロ酢酸にも認められている。

図36はTHMsについて従来処理から高度浄水処理への移行経過をみたものである。THMsについては季節的な水温変動による生成濃度の増減が認められるものの、従来処理に比べて、高度浄水処理後は1/3以下濃

(A分岐点)

ハロ酢酸	H12.2 から H13.3			H13.4 から H14.2		
	最高値	最小値	平均値	最高値	最小値	平均値
モノクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ジクロロ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	0.001	<0.001	<0.001
トリクロロ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
モノプロモ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジプロモ酢酸	0.001	<0.001	0.001	0.002	<0.001	0.001
トリプロモ酢酸	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
プロモクロロ酢酸	0.004	<0.001	0.002	0.002	0.002	0.002
ジプロモクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
プロモジクロロ酢酸	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

(B浄水池)

ハロ酢酸	H12.2 から H13.3			H13.4 から H14.2		
	最高値	最小値	平均値	最高値	最小値	平均値
モノクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ジクロロ酢酸	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
トリクロロ酢酸	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
モノプロモ酢酸	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ジプロモ酢酸	0.002	<0.001	0.001	0.002	<0.001	0.001
トリプロモ酢酸	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
プロモクロロ酢酸	0.003	<0.001	0.001	0.002	0.001	0.002
ジプロモクロロ酢酸	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
プロモジクロロ酢酸	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02

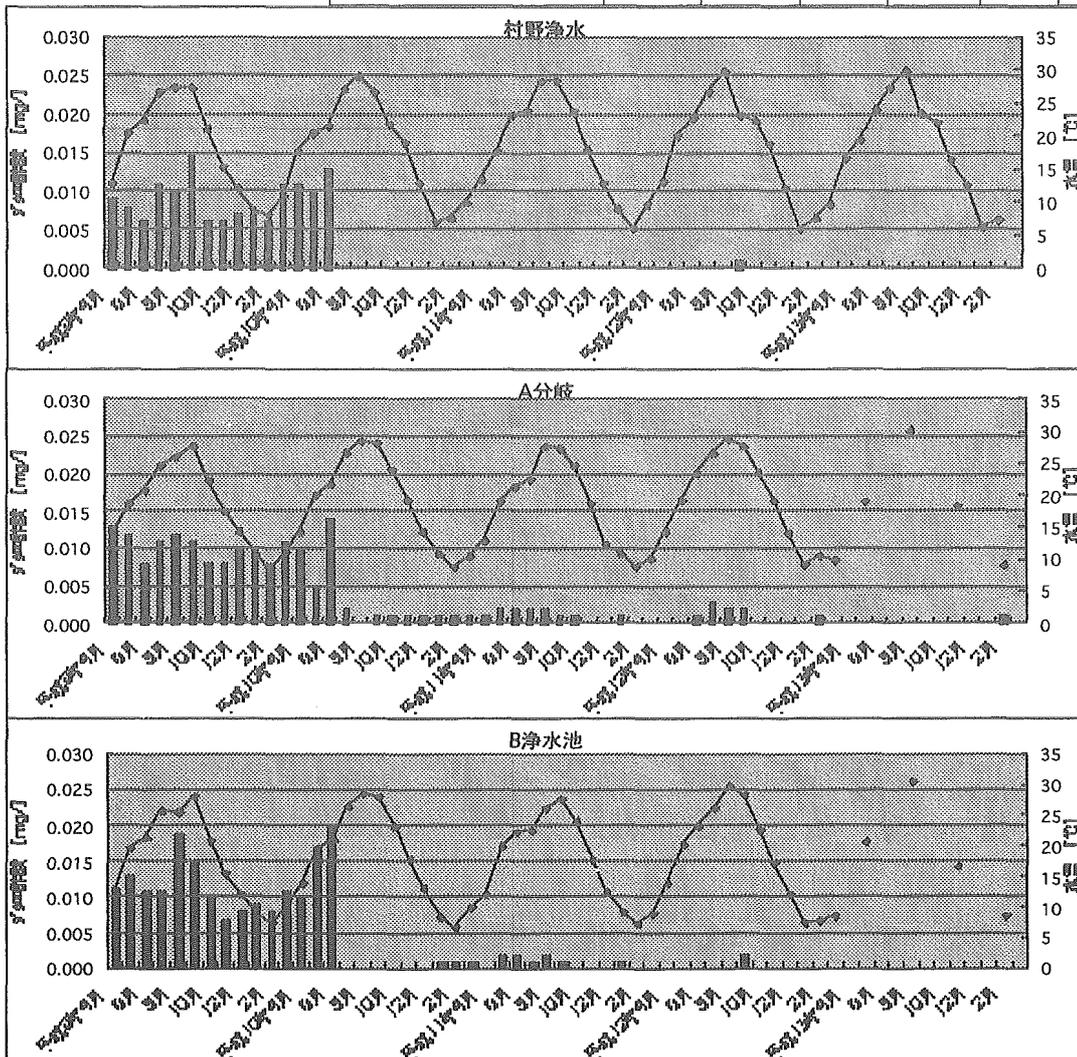


図34 ジクロロ酢酸濃度の推移（平成10年7月に高度浄水処理が稼働）

度に維持されていると指摘できる。

(4) まとめ

- 原水（淀川表流水）で生成されるハロ酢酸類はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸そしてジブromo酢酸であり、それぞれ13年度平均値で0.024mg/L、0.033mg/L、0.005mg/L、0.001mg/Lであった。
- 村野浄水場浄水及び送水系では、上記のハロ酢酸の生成が認められたが、生成濃度は数μg/L程度であった。
- 村野浄水場では平成10年7月に高度浄水処理が全面稼動した。従来処理では送水系においてジクロロ酢酸が0.020mg/Lに達することがあったが、高度浄水処理がハロ酢酸の大きな低減化の要因であることが再確認できた

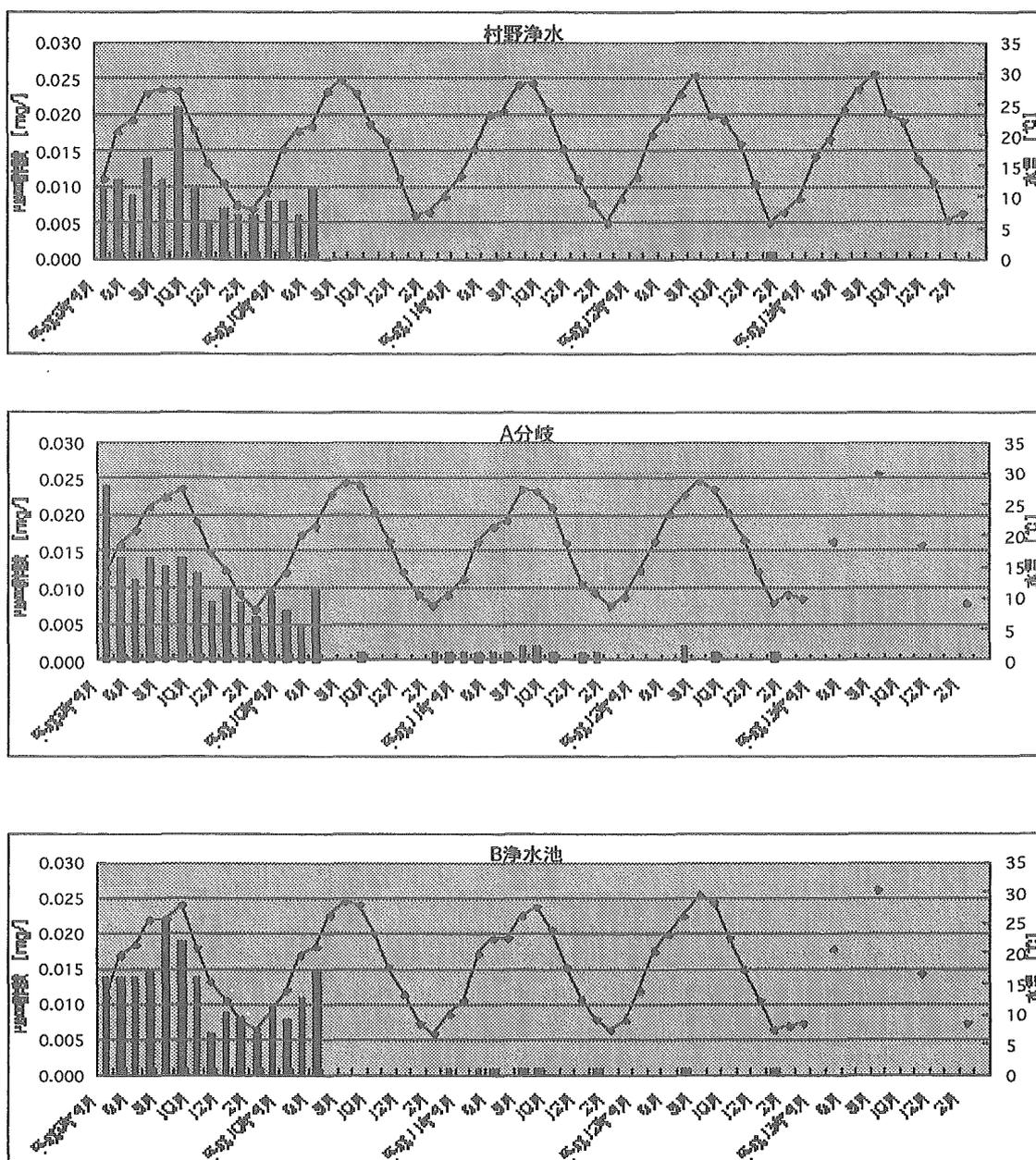


図35 トリクロロ酢酸濃度の推移（平成10年7月に高度浄水処理が稼動）

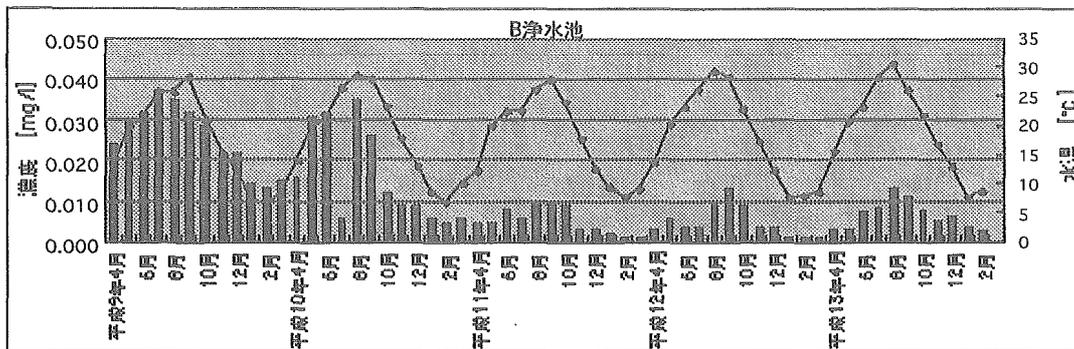
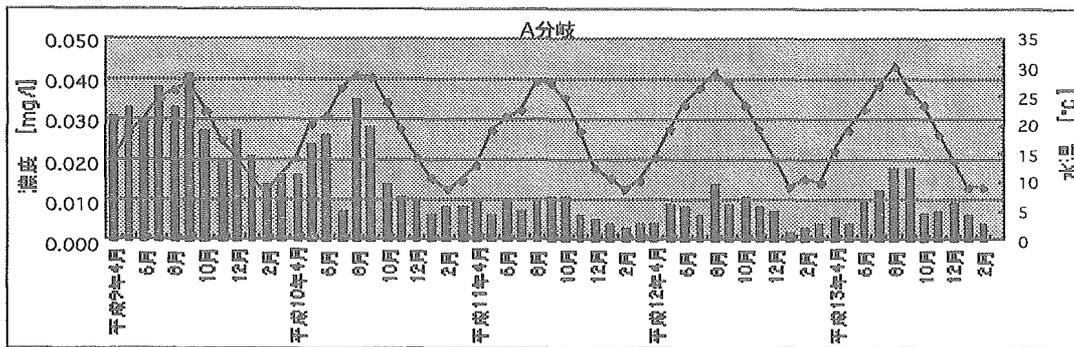
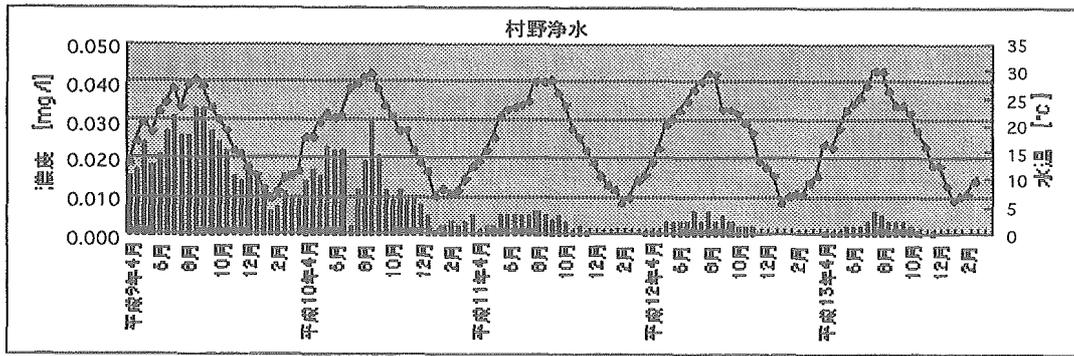


図36 トリハロメタン濃度の推移（平成10年7月に高度浄水処理が稼動）

参考文献

- 1) 水道における化学物質の毒性、挙動、及び低減化に関する研究、平成10~12年度厚生科学研究費補助金 生活安全総合研究事業 総合研究報告書、299p.、2001.
- 2) 水道技術研究センター：技術レポートNo.31 管路内残留塩素管理マニュアル（平成11年3月）
- 3) 日本水道協会：塩素代替消毒剤の評価に関する研究報告書(9年間のまとめ)（平成10年3月）

2. 分析方法の検討

2. 1 LC/MSによるハロ酢酸類9種の一斉分析法の検討

2. 1. 1 はじめに

消毒副生成物の一種であるハロ酢酸類の分析法について、平成13年に改訂された上水試験法においては、既に監視項目に指定されているジクロロ酢酸 (DCAA)、トリクロロ酢酸 (TCAA) の2種以外にモノクロロ酢酸 (MCAA)・モノプロモ酢酸 (MBAA)・プロモクロロ酢酸 (BCAA)・ジプロモ酢酸 (DBAA)・プロモジクロロ酢酸 (BDCAA)・ジプロモクロロ酢酸 (DBC AA)・トリプロモ酢酸 (TBAA) の併せて計9種が測定対象とされた。従来のGC法は、試験操作が煩雑であり、誘導体化に強い変異原性のあるメチル化試薬を用いること、また生成するジアゾメタンも爆発性を有するなど種々問題点があった。そこで簡便で迅速な分析法として液体クロマトグラフ-質量分析計(LC/MS)を用いたハロ酢酸類9種の一斉分析について検討した。

2. 1. 2 測定条件

(1) LC条件

分離には、ジブチルアミン酢酸塩によるイオンペア法を用いた。また、当初グラジエント溶離法を試みたが、標準試料と実試料(浄水)で保持時間がずれるなど溶離状態が不安定であったため、今回は、再現性に優れるアイソクラティック溶離法で検討を行った。表1に測定条件を示す。

表1 測定条件

L C 条件		M S 条件	
機種	: Agilent 1100	機種	: Agilent 1100MSD SL
溶離液	: ACN/5mMジブチルアミン酢酸塩 =10/90	イオン化	: エレクトロスプレー
カラム	: ODS-3 2.1×150 5μm	モード	: ネガティブ
温度	: 40℃	アグリメント電圧	: 60V
流速	: 0.4ml/min	キャピラリー電圧	: 2500V
注入量	: 2.0μl	ネガティブガス	: N ₂ (60psi)
		乾燥ガス	: N ₂ (12L/min, 350℃)

(2) 測定イオン種

測定対象物質はハロ酢酸類9種とした。そのうちハロゲン元素を1つ又は2つ含有する5物質については脱プロトンイオン

表2 保持時間と測定質量

	MCAA	MBAA	DCAA	BCAA	DBAA	TCAA	BDCAA	DBC AA	TBAA
R T (min)	2.1	2.3	3.7	4.1	4.8	11.9	13.7	16.0	18.8
測定質量	93	137	127	173	215	117	163	207	251
測定フラグメン	(M-H) ⁻	(M-COOH) ⁻	(M-COOH) ⁻	(M-COOH) ⁻	(M-COOH) ⁻				

を、3つ含有する4物質についてはカルボン酸が脱離した脱カルボン体を感度良く検出できた。各々の測定質量は、その中で最も感度の高いものを選択した。各物質の保持時間と測定質量を表2に示す。

(3) 残留塩素の除去

実試料(浄水)の残留塩素の除去には、アスコルビン酸ナトリウムを用いた。添加量は当量の1~2倍とした。大過剰量を添加したり、亜硫酸ナトリウムを用いた場合は、感度が低下した。

2. 1. 3 結果

上記測定条件によるハロ酢酸9種の100%強度に規格化したSIMクロマトグラムを図1に示す。

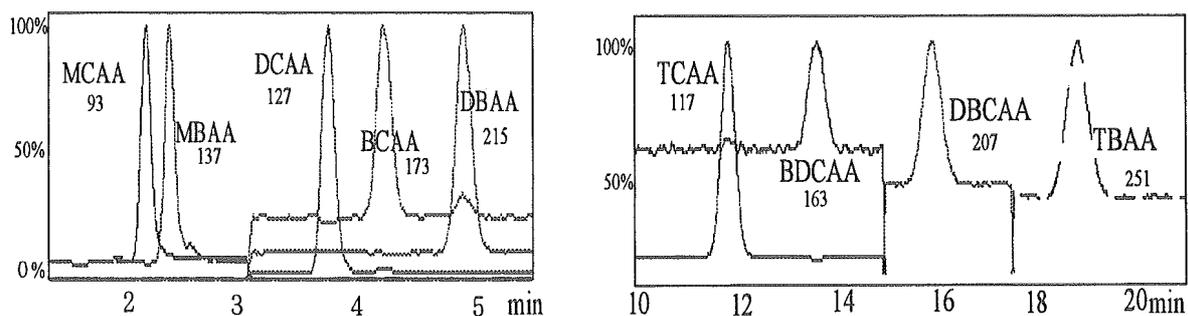


図1 ハロ酢酸9種のSIMクロマトグラム (50 μg/L, 20 μL)

(1) 検量線

1~50 μg/Lに調整した9種混合標準試料の面積値から検量線の直線性について検討した。図2に各検量線を示す。MCAAからTCAAについては1~50 μg/L、DBCAA・TBAAについては5~50 μg/Lにおいて相関係数0.999以上と非常に良い相関を示した。BDCAAは、感度が低いため、やや悪く0.980であった。

(2) 定量下限値

0.5~20 μg/Lに調整した9種混合標準試料をそれぞれ5回ずつ測定し、その変動係数より定量下限値(変動係数10%濃度)を求めた。表3に各濃度の変動係数と定量下限値を示す。BDCAAが最も高く14 μg/Lで次いでTBAAが7 μg/Lであった。その他は0.1~3 μg/Lと高感度であった。概ねGC/MS法と同等の結果が得られた。

(3) 添加回収試験

浄水に標準試料を5,10,20 μg/Lとなるよう添加し回収率を求めた。表4に回収率の結果を示した。各成分とも概ね±10%以内に入っており良好な結果であった。ただし初期に溶出するMCAA・MBAAにおいてはマトリックスの影響でベースラインが平坦でなかったため、やや回収率が悪かった。

2. 1. 4 まとめ

LC/MS法により、BDCAAはやや定量下限

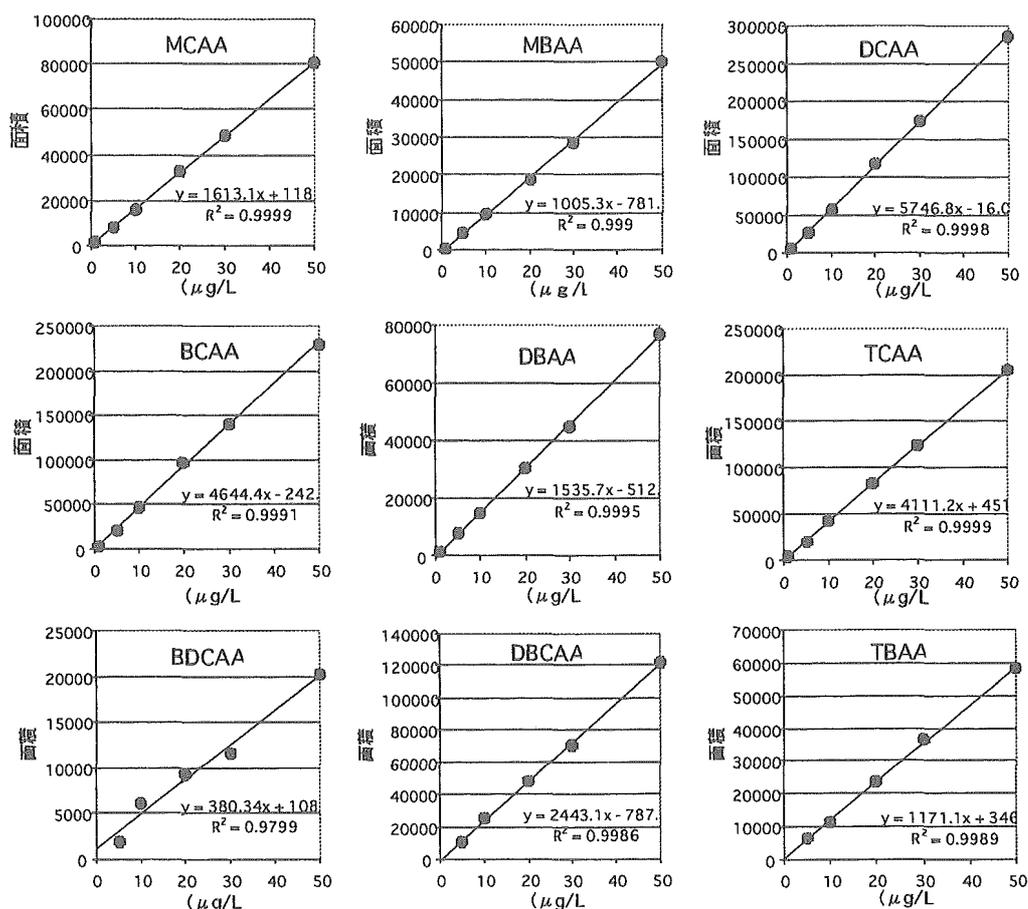


図2 ハロ酢酸9種の検量線

表3 変動係数及び定量下限値

		MCAA	MBAA	DCAA	BCAA	DBAA
変動係数 (%)	20 μg/L	1.3	3.1	2.3	3.6	4.4
	5 μg/L	2.2	4.5	1.4	4.3	7.6
	2 μg/L	4.8	9.5	2.8	5.9	11
	0.5 μg/L	8.7	-	7.3	30	-
定量下限値(μg/L)		0.4	1.4	0.1	1.8	2.6

		TCAA	BDCAA	DBCAA	TBAA
変動係数 (%)	20 μg/L	2.0	7.4	2.2	4.3
	5 μg/L	5.0	27	8.0	16
	2 μg/L	11	-	11	22
	0.5 μg/L	-	-	-	-
定量下限値(μg/L)		2.1	14	2.8	7.0

表4 添加回収試験結果

添加濃度	MCAA		MBAA		DCAA		BCAA		DBAA	
	濃度 (μg/L)	回収率 (%)								
0 μg/L	0.2	90	0.1	84	10.0	100	2.6	90	0.8	100
5 μg/L	4.7	88	4.3	97	15.0	98	7.1	99	5.8	90
10 μg/L	9.0	98	9.8	103	19.8	95	12.1	97	9.8	95
20 μg/L	19.7	98	20.6	103	28.9	95	20.9	97	19.7	95

添加濃度	TCAA		BDCAA		DBCAA		TBAA	
	濃度 (μg/L)	回収率 (%)						
0 μg/L	7.4	102	0.0	-	0.0	-	0.0	-
5 μg/L	12.5	102	-	-	5.4	108	5.0	100
10 μg/L	17.4	100	-	-	10.5	105	11.3	113
20 μg/L	27.2	99	19.5	98	20.9	105	20.1	101

が高いもののハロ酢酸類9種一斉分析が可能であった。前処理が不要で簡便であり、短時間に精度良く分析結果が得られた。本分析法の運用により、ジクロ酢酸を初めとするハロ酢酸類に対する監視を強化し、削減処理対策に反映させることで、より一層の水質管理の向上に努めたい。

2.2 イオンクロマトグラフィー質量分析計(IC/MS)によるイオン性有害物質の測定法

2.2.1 はじめに

消毒副生成物の中でも、臭素酸、ハロ酢酸などのイオン性物質の発がん性が指摘されそれらの水中濃度の微量計測が求められているが、これまでは個別の測定方法しかなく、一斉分析かつ定性性の高い分析を行うことができなかった。著者らはこれまでハロ酢酸を中心として、イオンクロマトグラフィーに質量分析計を接続したイオンクロマトグラフィー/質量分析計(IC/MS)によって、定性性が高い微量の一斉分析法の検討を行ってきた¹⁾が、この手法により、臭素酸等も計測することができると考えられた。

2.2.2 イオン性有害物質の健康影響と存在量に関する現状

(1) ハロ酢酸類

ハロ酢酸類は発がん性を有する²⁾塩素消毒副生成物であり、酢酸に1~3個の塩素又は臭素原子が付加した有機ハロゲン化合物で、9つのハロ酢酸が存在する。このうち、現在我が国では、水質基準を補完する監視項目としてジクロロ酢酸が0.02mg/l及びトリクロロ酢酸が0.3mg/lの暫定指針値が設定されているが、他の7種のハロ酢酸類については設定されていない。米国環境保護庁(USEPA)では、飲料水中のハロ酢酸の基準値として、ハロ酢酸のMCL(最大許容レベル)をクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、プロモ酢酸、ジプロモ酢酸の5種類の総量で0.06mg/lとすることが示された。

ハロ酢酸類の全国の9水道事業者における実態調査において、検出頻度が高かった物質はジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモクロロ酢酸の4物質であった。ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸は検出濃度も高く、最大ではジクロロ酢酸が0.04mg/l以下、0.03mg/l未満の範囲まで、トリクロロ酢酸は0.05mg/l以下、0.04mg/l未満の範囲まで検出報告がある³⁾。

(2) 臭素酸イオン

臭素酸イオン(BrO_3^-)は、発がん性があり⁴⁾、生涯発がんリスク 10^{-5} に対応する飲料水中濃度は $0.5 \mu\text{g/l}$ である⁵⁾が、世界保健機関(WHO)の飲料水暫定ガイドライン値⁶⁾では、分析法と処理の限界から $25 \mu\text{g/l}$ の勧告値であり、米国環境保護庁(USEPA)の第一種飲料水基準では臭素酸イオンの最大許容濃度(MCL)⁷⁾を $10 \mu\text{g/l}$ と定め、最終目標を0としている。また我が国において水質基準は設定されていない。

臭素酸イオンは、オゾン処理を導入している浄水場の浄水過程において、臭化物イオンが酸化されて生成し⁸⁾、水道水中の臭素酸イオン濃度の実態について多くの報告例があり、最高約 $30 \mu\text{g/l}$ 検出されている。⁹⁾¹⁰⁾また、塩素処理水中に検出した例も報告されている¹¹⁾。これまでに環境水中での臭素酸イオンを測定した報告例は少ないが、淀川水系の河川水中で $0.1 \mu\text{g/l}$ ~ $1.5 \mu\text{g/l}$ 検出されている¹²⁾。

環境水中の負荷源として、下水処理場放流水及び工場排水が報告されている。また、パーマネント剤に2.7%~9.6%含有されており、それらが環境負荷の要因の一つになっている¹²⁾。

(3) 硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素

硝酸性窒素は、無機肥料、生活排水、工場排水等が負荷源となっており、近年ではその影響をより受けやすい地下水における汚染が問題となっている。高濃度で存在するとき、生体内では速やかに亜硝酸性窒素に変化し、これは乳児にメトヘモグロビン症を起こすことがある。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素の総量は 10mg/l の水道水質基準が設定されている。地表水中の濃度は、一般に硝酸性窒素 $0.5\sim 2\text{mg/l}$ 、亜硝酸性窒素 $0.001\sim 0.01\text{mg/l}$ のことが多い¹³⁾¹⁴⁾。

2.2.3 研究目的

(1) IC/MSを用いたハロ酢酸・臭素酸等のイオン性有害化学物質の一斉分析法の開発

現在、ハロ酢酸の分析は、試料のpHを下げ、溶媒抽出したものをメチル誘導体化し、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)による測定を行っている(上水試験法)。しかし、本方法はメチル化試薬であるジアルメタンの危険性が高く、手間がかかる上、誘導体化する際の条件によっては誘導体化率が変化し、再現

表5 対象物質一覧

物質名	分子式	モニターイオン	検出時間 (分)
モノクロロ酢酸(MCA)	C ₂ H ₃ ClO ₂	92.9(M-H) ⁻	7.9
ジクロロ酢酸(DCA)	C ₂ H ₂ Cl ₂ O ₂	126.9(M-H) ⁻	10.6
トリクロロ酢酸(TCA)	C ₂ HCl ₃ O ₂	160.9(M-H) ⁻	17.8
モノプロモ酢酸(MBA)	C ₂ H ₃ BrO ₂	136.9(M-H) ⁻	8.5
ジプロモ酢酸(DBA)	C ₂ H ₂ Br ₂ O ₂	214.8(M-H) ⁻	12.5
トリプロモ酢酸(TBA)	C ₂ HBr ₃ O ₂	250.8(M-COOH) ⁻ , 294.7(M-H) ⁻	26.6
プロモクロロ酢酸	C ₂ HClBrO ₂	172.8(M-H) ⁻	11.4
プロモジクロロ酢酸	C ₂ Cl ₂ BrO ₂	160.9(M-COOH) ⁻ , 206.8(M-H) ⁻	20.1
ジプロモクロロ酢酸	C ₂ ClBr ₂ O ₂	206.8(M-COOH) ⁻ , 250.8(M-H) ⁻	23.1
ヨウ素酸イオン	IO ₃ ⁻	174.9(M-H) ⁻	6.7
臭素酸イオン	BrO ₃ ⁻	126.7(M-H) ⁻	7.9
塩素酸イオン	ClO ₃ ⁻	82.9(M-H) ⁻	10.4
臭化物イオン	Br ⁻	78.9(M-H) ⁻	10.1
亜塩素酸イオン	ClO ₂ ⁻	66.9(M-H) ⁻	7.4
硝酸イオン	NO ₃ ⁻	62.0(M-H) ⁻	10.2
亜硝酸イオン	NO ₂ ⁻	46.0(M-H) ⁻	8.8

性が得られにくい可能性がある。

関口らは、イオンクロマトグラフィー (IC) と質量分析計 (MS) をオンラインで結合させたイオンクロマトグラフィー質量分析計 (以下IC/MS) を用いて9種類のハロ酢酸類 (モノクロロ酢酸(MCA)、ジクロロ酢酸(DCA)、トリクロロ酢酸(TCA)、モノプロモ酢酸(MBA)、ジプロモ酢酸(DBA)、トリプロモ酢酸(TBA)、プロモクロロ酢酸(BCA)、プロモジクロロ酢酸(BDCA)、ジプロモクロロ酢酸(DBCA)) 及び臭素酸イオンを含む7種類の無機イオン類 (ヨウ素酸イオン(IO₃⁻), 臭素酸イオン(BrO₃⁻), 塩素酸イオン(ClO₃⁻), 臭化物イオン(Br⁻), 亜塩素酸イオン(ClO₂⁻), 硝酸イオン(NO₃⁻), 亜硝酸イオン (NO₂⁻)) を一斉分析する方法を開発した¹⁾。IC/MSによる分析は、GC/MSによる分析に比べ、特別な前処理操作なしに直接試料を測定できる点で非常に優れている。

通常、イオンクロマトグラフィーの移動相である溶離液には純水を用いるが、有機溶媒を混合することによって、感度が上昇するとの報告がある¹⁵⁾。そこで本研究では、イオンクロマトグラフィー移動相の溶離液に有機溶媒を混合させることにより、より高感度のイオン性有害物質一斉分析法の検討を行った。

2. 2. 4 IC/MSによるハロ酢酸・臭素酸等のイオン性有害化学物質の一斉分析法

今回対象とした物質を表5に示す。IC/MSにおけるモニターイオンと溶離液が純水100%時における溶出時間もあわせて示す。いずれの物質も、ESI Negativeで[M-H]⁻と脱カルボン化した[M-COOH]⁻をモニターイオンとして選択した。

測定は、イオンクロマトグラフ(IC)DX-500(日本ダイオネクス社製)と質量分析装置(MS)(日本ウォーターズ社製)をオンラインで結合させたイオンクロマトグラフィー/質量分析計(IC/MS)を用いた。条件を表6に示す。

移動相である純水に有機溶媒を混合した時のMS感度を、ピーク面積値比較により以下の条件で検討した。

- ① アセトニトリル：純水 = 10 : 90

表6 IC/MSの測定条件

IC分析条件		MS分析条件	
装置	: ダイオネクス DX-500, EG-40	装置	: Waters ZMD
カラム	: IonPac AG16/AS16	イオン化	: ESI
溶離液	: 3-60mmol/l KOH in 25min(pH > 10)	モード	: ネガティブ
流量	: 1.0ml/min	イオン源温度	130℃
サプレッサー	: ASRS (External water mode /100mA)	脱溶媒ガス温度	300℃
注入量	: 250 μl, 1.0ml	スプリット比	1:4
検出器	: 電気伝導度	Coneガス	300l/h脱溶媒ガス 100l/h

② メタノール : 純水 = 10 : 90

③ メタノール : 純水 = 20 : 80

本実験で用いたイオンクロマトグラフィー (IC) は、システム圧力の上限が 3000psi であり、有機溶媒を溶離液に混合させることによりシステム圧力が上昇するため、メタノールの限界混合比は③の20%であった。

測定に用いた標準溶液中の各成分の濃度は、トリプロモ酢酸、ヨウ素酸イオン、臭素酸イオン、塩素酸イオン、臭化物イオン、亜塩素酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンは各 1mg/l、ジプロモ酢酸、ジプロモクロロ酢酸、プロモクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸は各 0.1mg/l とした。

また、水道原水試料の測定において溶離液組成が純水 100% 時と純水 : メタノール = 80 : 20 時における臭素酸イオンの MS 感度比較を行った。試料は大阪府村野浄水場原水を用いた。

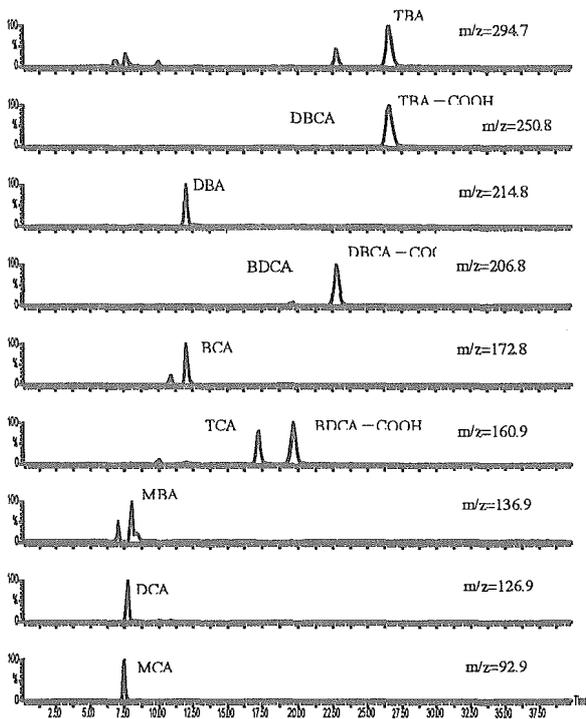


図 3 MS クロマトグラム の例

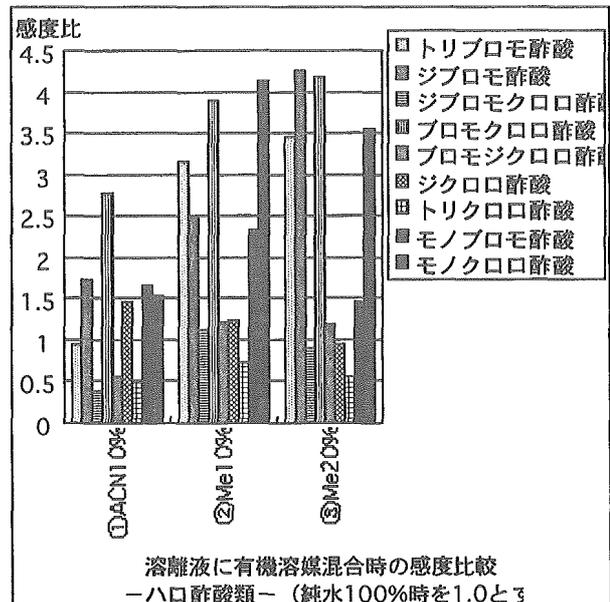
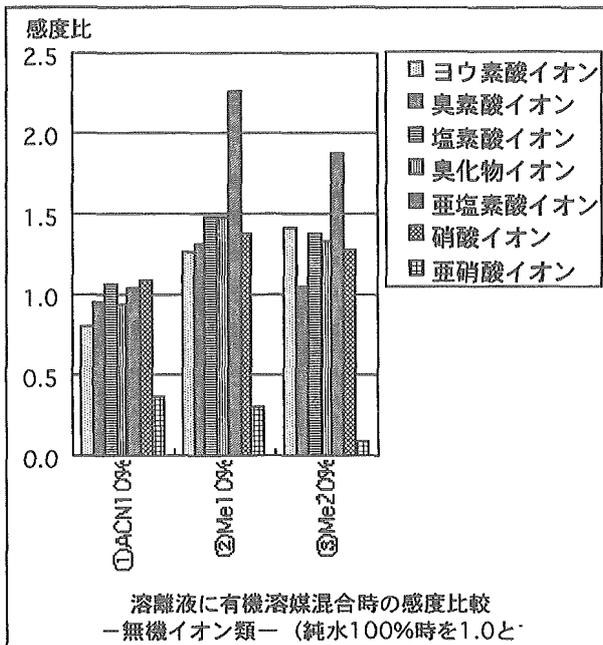
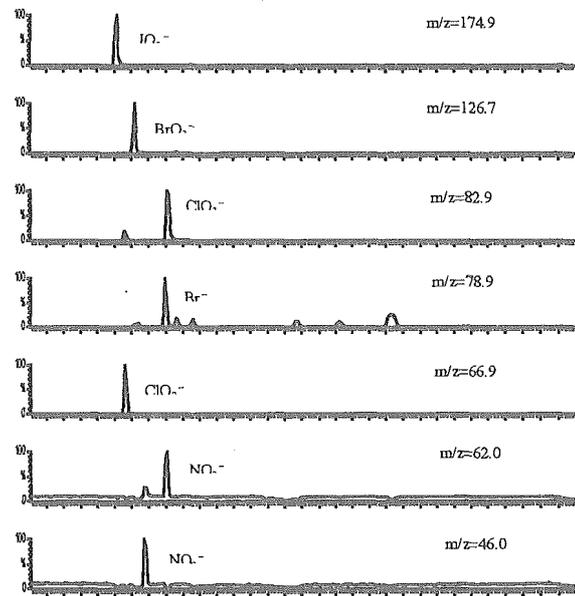


図 4 溶離液に有機溶媒混合時の MS 感度比較

2. 2. 5 結果及び考察

(1) 移動相に有機溶媒混合時の感度の検討

図3にMSクロマトグラム例を示す。本法では、ICカラムからの溶出時間が近接している物質がMSによって同定できていることがわかる。また、図4に①～③の測定条件におけるハロ酢酸9種、無機イオン7種のMSクロマトグラム面積値の相対比較を示す。縦軸の面積値は、溶離液に純水のみを用いた時の各成分の面積値を1.0とした時の相対比較である。

①アセトニトリル10%では、ハロ酢酸類については、ジプロモ酢酸、プロモクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸で感度の上昇がみられたが、ジプロモクロロ酢酸、プロモジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸で明確な感度の低下がみられた。無機イオン類については、亜硝酸イオンで明確な感度の低下がみられた。

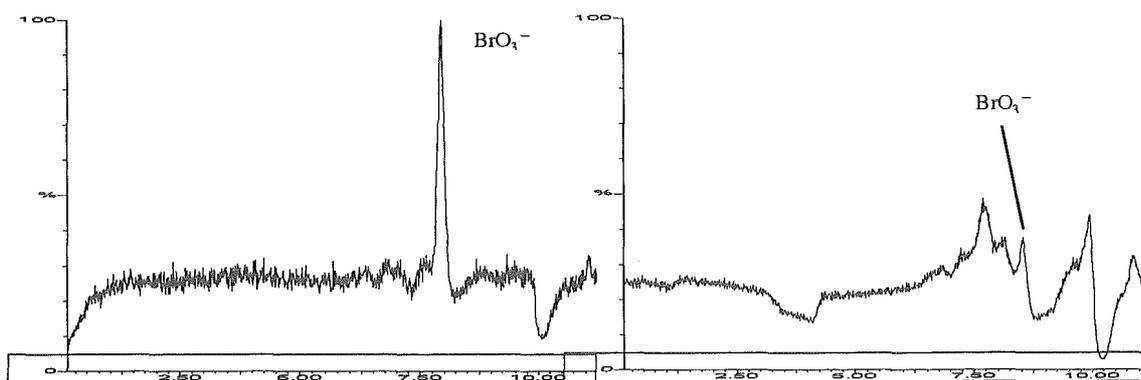
②メタノール10%では、ハロ酢酸類については、トリクロロ酢酸以外の8種のハロ酢酸類に感度の上昇がみられた。特に、トリプロモ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモクロロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸の5種で顕著な上昇がみられた。無機イオン類については、亜硝酸イオン以外の6種で感度の上昇がみられたが、亜硝酸イオンの感度の低下が明確であった。①と②を比較すると、ジクロロ酢酸以外のハロ酢酸類は②の方が感度が高かった。また、無機イオンについても亜硝酸イオン以外は②の方が感度が高かった。③のメタノール20%では①と比較してハロ酢酸類については、トリプロモ酢酸、ジプロモ酢酸、プロモクロロ酢酸の3種は感度の上昇がみられたが、他の6種は感度の低下がみられた。無機イオン類については、ヨウ素酸イオン以外の6種で感度の低下がみられた。

また、図5に溶離液組成が純水100%時(上図)と純水：メタノール=80：20時(下図)の水道原水における臭素酸イオンのMS感度比較を示す。メタノール混合時では夾雑物質のピークが大きくなり、臭素酸イオンの同定が困難になる傾向がみられた。これは原水中の夾雑物質のイオン化が促進されたものと考えられる。以上より試料を測定する場合は、100%純水の溶離液を使用することが望ましいと考えられた。

(2) 検出下限値・定量下限値

表7にハロ酢酸類及び無機イオン類の変動係数10%以下の濃度を定量下限値とした時の値を示す。繰り返し回数はn=5とした。

表8に臭素酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの検出下限値・定量下限値を示す。臭素酸イオンは0.2 μ g/L、硝酸イオン・亜硝酸イオンは0.1mg/Lの標準試料を用いて7回の繰り返し測定を行い、標準偏差の3倍を濃度に換算した値を検出下限値とし、標準偏差の10倍を濃度に換算した値を定量下限値とした。なお、



臭素酸イオンはMSクロマトグラムを、硝酸イオン、亜硝酸イオンは検量線の直線性からイオンクロマトグラムを用いた。

図5 溶離液組成が純水100%時(上図)と純水：メタノール=80：20時(下図)の水道原水における臭素酸イオンのMS感度比較

(3) 実試料における添加回収試験

浄水場原水中で検出された臭素酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンと考えられるピークの同定を行った。そのピークは原水を測定し、各成分の標準物質のピークと同じ溶出時間に検出されたものである。回収率は臭素酸イオン91.3%、硝酸イオン86.2%、亜硝酸イオン96.7%であり、CV値は臭素酸イオン8.7%、硝酸イオン3.3%、亜硝酸イオン1.2%で良好な結果が得られた。

2. 2. 6 まとめ

イオンクロマトグラフィー質量分析計(IC/MS)によるイオン性有害物質の測定法開発を行い、イオン性物質のうち、ハロ酢酸や無機のヨウ素酸、臭素酸、塩素酸、亜塩素酸、硝酸、亜硝酸等を計測する手法を確立した。無機酸は感度が高かったが、環境水分析では塩の妨害を受け感度が低下するため銀カートリッジに通水したところ、妨害を受けずに測定できるようになった。

2. 3 MXの分析方法の検討

2. 3. 1 固相抽出ーGC/MS法によるMXの分析方法の検討

(1) はじめに

MXをGC/MSにより測定する場合、一般には硫酸ーメタノールでメチル化誘導体とし、高分解能の質量分析計で測定する方法が用いられる。

本研究では固相抽出法により濃縮したMXを、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA)でトリメチルシリル(TMS)化誘導体とし、低分解能の質量分析計により測定する方法について検討を行った。また、試料の保存方法について検討し、若干の知見を得た。

(2) GC/MS測定条件

GC/MSはVARIAN SATURN2000(イオントラップ型)を用いた。測定条件を以下に示す。

なお、本検討ではGCへの注入方法として、注入時に注入口温度を溶媒の沸点付近まで冷却するPTVスプリットレス法を用いたが、通常のスプリットレス法でも測定可能である。

分離カラム: J&W DB-35MS 30m × 0.25mmID × 0.25 μm

カラム温度: 80℃(2分)-270℃(20℃/分, 7分保持)

注入口: PTVスプリットレス法 Purge Off 2分

60℃(0.5分)-150℃(200℃/分, 1分保持)-250℃

注入量: 2 μL

キャリアガス: He 15psi(9分)-1.2ml/分 Constant Flow

トランスファーライン温度: 250℃

イオン化法: EI法(70eV)

イオントラップ温度: 220℃

スキャン範囲: m/z 130-140, 260-320

モニタリングイオン: TMS-MX m/z 273+275

TMS-MBA m/z 313+315+317

(3) 分析操作

試料水1Lを固相抽出法により1万倍濃縮した試料にBSTFAを加え、室温で30分間放置してTMS化反応

表7 ハロ酢酸類、無機イオン類の定量下限値

物質名	定量下限値
モノクロロ酢酸	1.0_μg/l
ジクロロ酢酸	1.3_μg/l
トリクロロ酢酸	3.3_μg/l
モノプロモ酢酸	1.4_μg/l
ジプロモ酢酸	1.1_μg/l
トリプロモ酢酸	6.0_μg/l
プロモクロロ酢酸	0.9_μg/l
プロモジクロロ酢酸	4.1_μg/l
ジプロモクロロ酢酸	2.6_μg/l
ヨウ素酸イオン	1.8_μg/l
塩素酸イオン	0.5_μg/l
臭化物イオン	0.8_μg/l
亜塩素酸イオン	3.4_μg/l

表8 臭素酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの検出下限値・定量下限値

物質名	検出下限値	定量下限値
臭素酸イオン	0.06_μg/L	0.17_μg/L
硝酸イオン	0.06mg/L	0.19mg/L
亜硝酸イオン	0.07mg/L	0.21mg/L

をおこなった。これを試験溶液とし、2 μ LをGC/MSに注入した。分析フローを図6、MX 100pg/ μ L (1万倍濃縮の場合、10ng/Lに相当)のクロマトグラムを図7に示す。

(4) 検討結果

a) 固相カラムの検討

MX 10ng/Lに調製した精製水1Lについて、市販の固相カラムによる回収を検討した。

まず、通水速度20ml/分、溶出はジクロロメタン5mL、次いで酢酸エチル5mLとした。

結果を表9に示す。充填剤の極性がスチレン-ジビニルベンゼンポリマー(SDB)より高いExcellpak-ENV、OASISでは、通水速度20mL/分においても良好な回収率が得られた。

しかし、これらによる固相抽出を水道水等に適用したところ、溶出液の濃縮の過程で析出物がみられた。これは試料水中の夾雑成分に由来するものと考えられた。また、GC/MS測定したところ、妨害ピークが多く、数ng/LレベルのMXの測定は困難であった。

極性の高い官能基を導入したポリマーを充填した固相カートリッジではGC/MS測定において妨害ピークとなりうる夾雑成分が回収され、MXの選択的な回収は困難と判断し、再びSDBを充填した固相カラム、PLS-2 (シリンジ型)とPS-2 (ルアーデバイス型)について検討した。結果を表10に示す。通水速度10ml/分で回収率を比較したところ、PS-2で良好な結果が得られた。

シリンジ型であるPLS-2は有機溶媒による洗浄でポリマーが膨潤しても、上に逃げ場があるため(フリットの移動)、目詰まりしにくいとされているが、膨潤により生じた空隙により試料水がショートパス

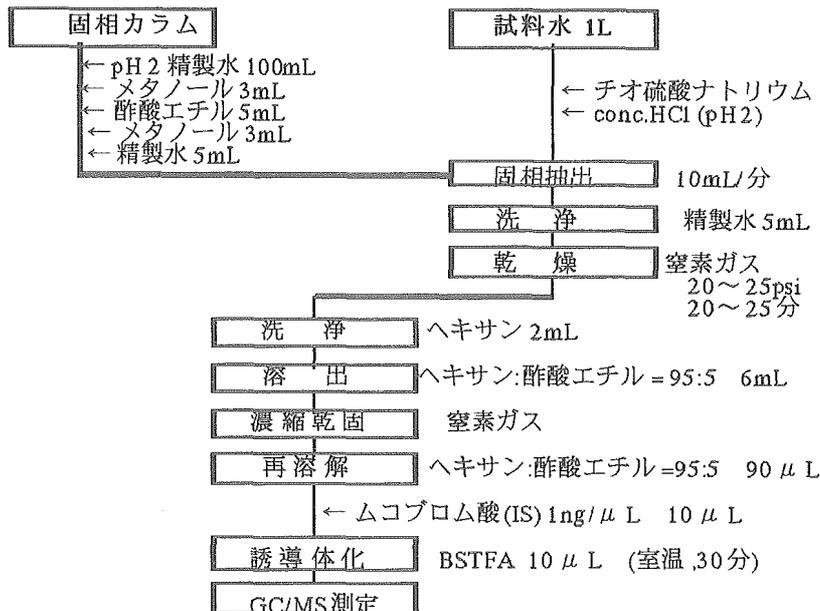


図6 MX分析フロー

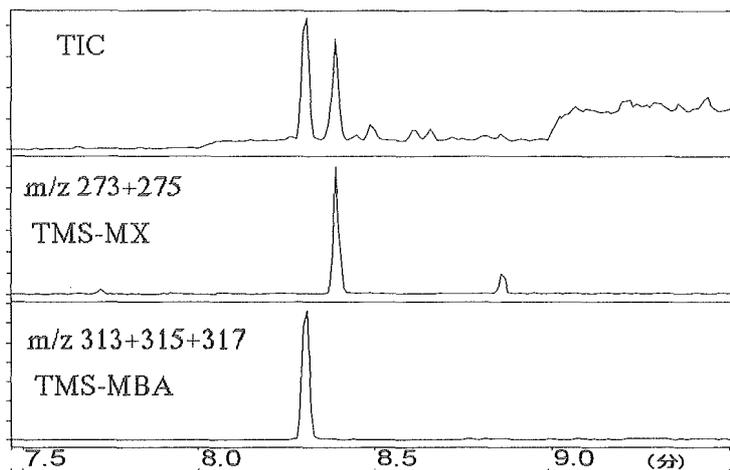


図7 TMS-MX およびTMS-MBA 100pg/ μ Lのクロマトグラム

表9 固相カラムによるMX回収率の比較

	PLS-2 (GLサイエンス)	PS-2 (Waters)	Nexus (GLサイエンス)	Excellpak- ENV(横河)	OASIS (Waters)	PLS-3 (GLサイエンス)
ポリマー	SDB	SDB	SDB-メタクリレート	SDB-メタクリレート	ジビニルベンゼン- ビニルピロリドン	SDB-メタクリル -アクリロニトリル
充填量	265mg	270mg	200mg	250mg	200mg	200mg
ジクロロメタン	56	71	74	105	10	14
酢酸エチル	—				94	49
回収率計	56	71	74	105	104	63

表10 SDB固相カラムによる回収率

	PS-2	PLS-2
回収率%	106	78
CV%	3.8	9.7

しやすく、吸着性の低いMXがブレイクスルーしたためと考えられる。

b) 溶出溶媒の検討

固相カラムとしてPS-2を用い、ヘキサン(Hx):酢酸エチル(EtOAc) = 80:20の溶媒3mlで溶出する固相抽出を水道水等の実試料に適用したところ、Excellpak-ENV等と同様、溶出液の濃縮時に試料水中の夾雑物に由来するとと思われる析出物がみられた。

そこでMXのより選択的な回収を目的に、Hx:EtOAc = 95:5による溶出を検討した。

MX 10ng/Lを添加した精製水 1Lを通水し、窒素気流下で乾燥、ヘキサン2mlで洗浄後、Hx:EtOAc = 95:5で溶出、3mLづつ分取した。結果を表11に示す。回収率はFr.1とFr.2で計96%であり、Fr.3からは検出されなかった。この結果から、溶出はHx:EtOAc = 95:5 6mLとした。

なお、実試料をHx:EtOAc = 95:5で溶出した場合には、溶出液を濃縮しても析出物はみられなかった。

以上の結果から、固相カラムとしてPS-2を用い、試料水を10mL/分を通水、乾燥、ヘキサン2mlでカラムを洗浄後、Hx:EtOAc = 95:5 6mLで溶出することとした。

この方法によりMX 10ng/Lを添加した凝集処理水の回収率を調べたところ、平均99%、CV4.4%(n=3)であった。

c) pHの影響

MX10ng/L、pH 2~7に調製した精製水で回収率を検討したところ、pH3においても回収率は約50%であり、pHが高くなるに従い回収率が低下する傾向がみられた(図8)。この結果から、固相抽出の際、水試料はpH2に調整する必要があることが判明した。

d) 残留塩素消去剤の影響

MX 10ng/Lに調製した精製水 1Lに対し、チオ硫酸ナトリウムおよびアスコルビン酸を塩素3mg等量となるよう添加、固相抽出をおこなった。回収率はチオ硫酸ナトリウム添加で95%、アスコルビン酸添加で90%であり、顕著な影響はみられなかった。ただし、アスコルビン酸添加ではTMS-MXピークへの妨害はないものの、GC/MS測定において夾雑物のピークがやや増加する傾向がみられた。

e) 試料の保存安定性

水試料

試験室内で採取した水道水の残留塩素を消去後、pH2および7に調整、暗所20℃で保管し、1、3、7日後のMX濃度を測定した(図9)。pH7では1日後にMX濃度が増加し、その後ほぼ一定であった。一方pH2ではMX濃度は徐々に増加した。したがって、水試料は残留塩素消去後直ちにpH2に調整し、できるだけすみやかに濃縮することが望ましい。

このように、残留塩素消去後にMX濃度が経時的に増加することから、トリハロメタン等と同様に中間体が存在し、これが徐々に加水分解することによりMXが生成する機構が推定される。

固相カラム

試料水を通水、窒素気流下で乾燥した固相カラムを、室温、暗所で2日間放置後溶出、GC/MS測定した。MX 10ng/

表11 Hx:EtOAc = 95:5による溶出

	Fr.1	Fr.2	Fr.3	計
回収率%	73	23	-	96

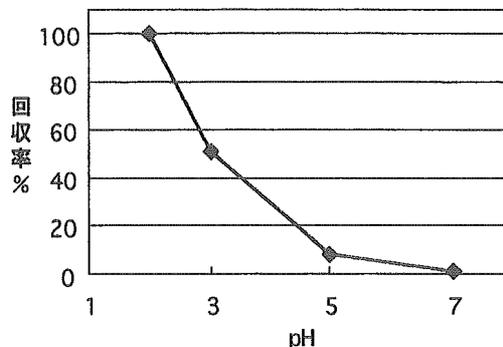


図8 pHが回収率に及ぼす影響

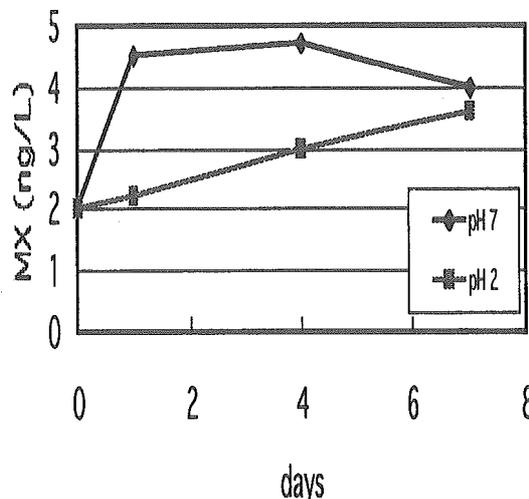


図9 残留塩素消去後の水道水のMX濃度

Lを精製水に添加したとき、回収率は94%、水道水では直後に溶出した場合3.3ng/L、固相カラムを2日間放置した場合3.6ng/Lで、いずれも固相カラムでの顕著な変化はみられなかった。

溶出液

水道水を通水、固相カラムより溶出した溶出液を室温、暗所で2日間放置後、MX濃度を測定した。溶出後直ちに測定したMX濃度4.0ng/Lに対し、2日後は3.9ng/Lであり、顕著な変化はみられなかった。

(5) まとめ

固相抽出-GC/MS法によるMXの分析方法について、固相抽出条件を中心に検討を行った。

固相カラムとしてSDBを充填したPS-2を用い、pH2に調製した試料水1Lを10ml/分で通水することにより、良好な回収率が得られた。また、溶出溶媒をHx:EtOAc=95:5とすることで、試料水中の夾雑成分の固相カラムからの溶出を抑制できた。充填剤の極性がSDBより高い固相カラム(Excelpak-ENV、OASIS)による回収率は良好であったが、実試料では夾雑成分がMXとともに回収され、低濃度の測定が困難であった。

なお、本方法により水試料を1万倍濃縮し、低分解能GC/MSで測定した場合の定量下限は妨害ピークのレベルにもよるが、約1ng/Lと考えられる。

また、試料の保存安定性を検討した結果、水試料では残留塩素除去後にMX濃度が増加する傾向がみられた。固相カラム、溶出液中のMXは室温、2日間では安定であった。

2.3.2 LC/MS/MS法を用いた検討

大阪市では、MXについてLC/MS/MSを用いた分析法に関する検討を行った。なお、本検討におけるMXの分析法は既報の方法に基づいた。(森實、1999)

分析条件を表12、水試料の前処理方法を図10に示す。

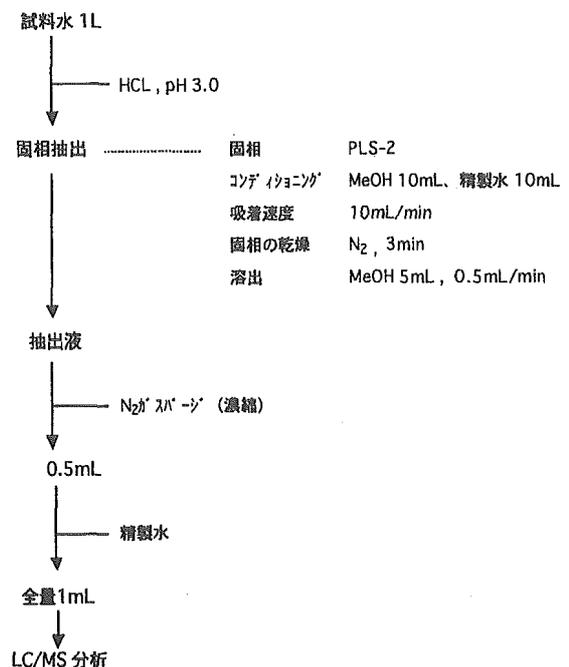
(1) 精製水にMXを添加した時の検量線

図10に示す前処理方法を用いて、精製水にMX標準溶液を添加して得られたMX濃度とLC/MS/MSによるピーク面積値との関係を求めた結果を図11及び図12(略)に示す。この時、試料を1000倍濃縮した。MXが0ないし10ng/Lの濃度範囲において、濃度とピーク面積値との間に高い相関性($R^2=0.9991$)が得られた。また、この時のMXの回収率は約68%であった。ただし、固相カートリッジについては、既報ではルアーデバイスタイプであるPL-2を用いて検討したが、今回の検討で用いたシリンジタイプのPLS-2ではMXの回収率がPL-2に比べて

表12 LC/MSの分析方法

液体クロマトグラフ	カラム	Excelpak SIL-C18/5B 4.6mm id × 150mm
	移動相	0.5% 塩酸水溶液/MeOH (70/30) 1mL/min
	試料注入量	100 μL
インターフェイス	イオン化法	ESI (-)
	SHEATHガス流量	70 psi
	AUXILIARYガス流量	15 unit
	HEATED CAPILLARY温度	250 °C
	SPRAY電圧	4.5 kV
質量分析計	分析法	カラム質量分析 (MS/MS)
	測定質量数	1st MS: m/e=215 2nd MS: m/e=171
	COLLISIONガス	Ar 2.0mT
	OFFSET電圧	10 V
	MP電圧	1800 V

図10 MXの濃縮方法



若干低くなる結果となった。

(2) 水道水にMXを添加した時の検量線

水道水についても同様に、MX濃度とピーク面積値との関係を求めた。その結果を表13、図13及び図14(略)に示す。この時の試料の濃縮倍率は1000倍である。精製水の場合と同じく、MX濃度とピーク面積値との間に高い相関性($R^2=0.9965$)が得られた。しかし、水道水にMXを添加して測定した場合には、いずれのMX濃度においても、精製水の場合と比べて、約60%のピーク面積値となった。この原因としては、前処理操作でのMXの損失及びMS部での共存するマトリックスによるイオン化阻害が考えられる。

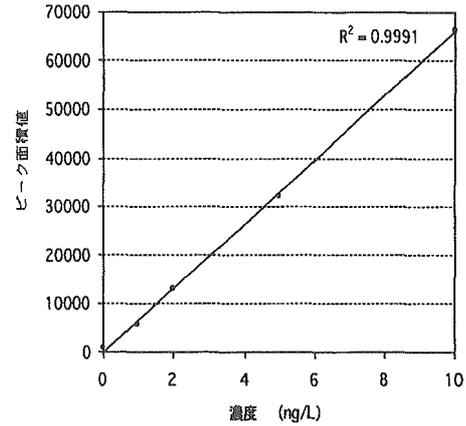


図11 ng/LレベルにおけるMXの検量線(精製水添加)

(3) マトリックスの影響について

MS部でMXがイオン化する際に、共存するマトリックスによりMXのイオン化効率が減少することが考えられるので、これを検証するために以下の実験を行った。原水を前処理したものにMXを10ng/Lとなるように添加後、これをLC/MS/MSで測定したものと、精製水にMXを10ng/Lとなるように添加し、これを測定したものの結果が図15である。また、これと合わせて、

原水にMXを添加して前処理操作を行ったものについても測定した。この結果から、前処理操作でのMXの損失はあまり大きくなく、マトリックスの存在によりMXのイオン化効率が大きく減少することがわかった。これらの実験結果から、マトリックスの影響の大きいと思われる水試料のLC/MS/MSによるMXの測定においては、定量方法として、絶対検量線法ではなく、標準添加法もしくはサロゲート法が適当であると考えられる。ただし、MS/MS法(タンデム質量分析法)の場合、サロゲートを使用する場合においても、2回繰り返しの分析またはチャンネルの切替が必要となることから、適当な内部標準物質を用いて、この時のMS/MSの感度が同じであることを確認しなければならなくなり、さらに操作が煩雑となる。

(4) まとめ

表13 水道水での添加回収結果

連続測定における測定順	試料名	ピーク面積値	クロマトグラム
1	精製水+5ng/L	30504	a
2	浄水+5ng/L	18394	b
3	精製水+5ng/L	32129	c
4	浄水+2ng/L	7357	d
5	精製水+5ng/L	31862	e
6	浄水	784	f
7	浄水+1ng/L	3277	g

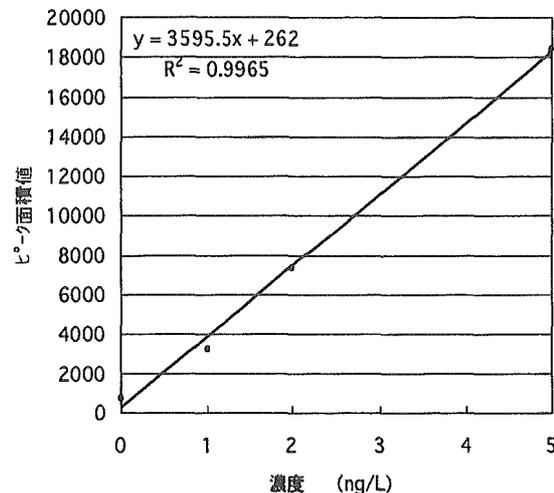
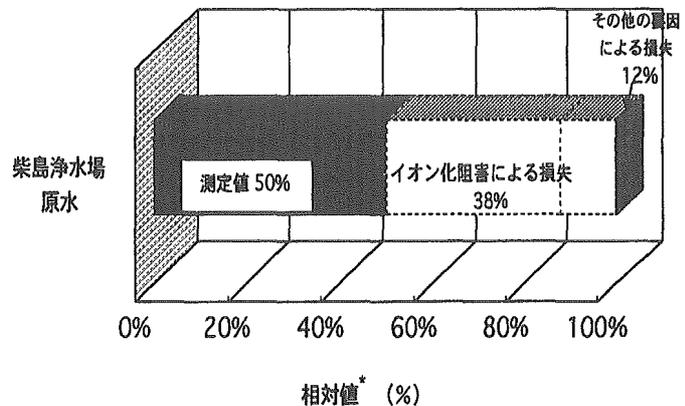


図13 水道水へのMX添加回収実験結果



* 精製水の測定値を100%とした相対値
但し、添加濃度は10ng/Lである

図15 マトリックスによるMXのイオン化阻害

今回、我々が検討したLC/MS/MS法により、水中のMXをナノグラムパーリットルのレベルまで精度よく測定できることが分かった。また、MXのイオン化の際、試料中に共存するマトリックスの影響を大きく受けることから、水試料中のMXを精度よく、かつ高感度で定量するためには、その定量法として、絶対検量線法やサロゲート法ではなく、標準添加法が適当であると考えられる。

東京都でもLC/MS/MSでの測定法を検討した。

(5) 測定装置及び測定条件

MS/MS測定条件は、100ug/Lの標準液をシリンジポンプを用いてMS部に直接導入し、イオン化部の各種電圧、電流、ガス流量、温度を連続的に変化させて、最大感度が得られる値を選択した。モニタリングイオンは、構造式から擬分子イオン[M-H]⁻ = 214.9を前段MSでのプリカーサイオンとし、後段MSでm/z = 171をプロダクトイオンとして選択した。

測定カラムはShodex MSPak GF-310を用いた。移動相(メタノールと0.2%蟻酸)の混合割合を9:1、8:2、7:3と変化させてMX標準溶液(10ng/L)の面積値を比較した(表14)。0.2%蟻酸の割合が多いほどピーク幅が狭くなり、感度も上昇した。また、リテンションタイムも短くなった。この結果から混合割合は9:1とした。検討後の測定条件を表15に示す。

(6) 前処理法の検討

前処理に当たり、固相カートリッジ、pH、残留塩素について検討した。

a) 固相カートリッジ

7種類の固相カートリッジについて検討した。結果を表16に示す。ポリマー系(CPS-800、PS-2)、活性炭系(AC-2)ではピークが検出されたが、純相系(Florisil、Silica)、ODS系(tC18、tC2)では全く検出されなかった。ピーク面積値が一番大きかったのは変異原性物質測定用のCPS-800とPS-2であった。しかし、アセトニトリル、メタノールで溶出したところ、CPS-800ではMXのリテンションタイム付近にピークがあり、定量に影響を与えた。PS-2ではこのようなピークは見られなかった。このことから、以下の検討ではPS-2を使用することにした。

b) pH

精製水及び浄水(残留塩素は除去)にMXを1ng/Lとなるように添加し、pHを変えて測定した(表17)。

精製水、浄水ともpH3とpH2では面積値は4%程度しか減少しなかった。一方pH7では精製水ではpH3の1/4程度残っていたが、浄水では検出できなかった。

c) 残留塩素

浄水そのまま、及び精製水と浄水にMXを1ng/Lとなるように添加した後、アスコルビン酸の添加の有無による変化を比較した(表18)。

精製水ではアスコルビン酸を添加した方が11%ほど低くなったが、浄水及び浄水にMXを添加した試料で

表14 移動相の混合割合と面積値との関係

メタノール/蟻酸の混合割合	面積値	リテンションタイム(分)
9 : 1	28154	15.04
8 : 2	10605	19.6
7 : 3	4432	27.23

表15 測定装置及び測定条件		
装置	Quatro Ultima(Micromass社),HP1100(Agilent社)	
H.P.L.C測定条件		
測定カラム	Shodex MSPak GF-310 4D(4.6mm×150mm)	
移動相	メタノール/0.2%蟻酸添加7/3/酸用精製水 = 90/10	
移動相流量	0.2ml/min	
試料注入量	10ul	
カラム恒温槽温度	40℃	
MS/MS測定条件		
	Negative-ESI	
Capillary	2.7kV	
Cone	10V	
Source Temp		
Desolvation Temp	150℃	
Cone gas Flow	190L/Hr	
Desolvation gas Flow	650L/Hr	
Collision energy	6V	
モニタリングイオン	m/z=215>171	

カートリッジ名	充填剤	ピーク
AC-2	活性炭	検出(面積値1401)
PS-2	スチレンビニルベンゼン共重合体	検出(面積値2314)
CPS-800	多孔性ポリマー	検出(面積値3463)
Florisil		不検出
Silica		不検出
tC18	-SiC18H37	不検出
tC2	-SiC2H5	不検出

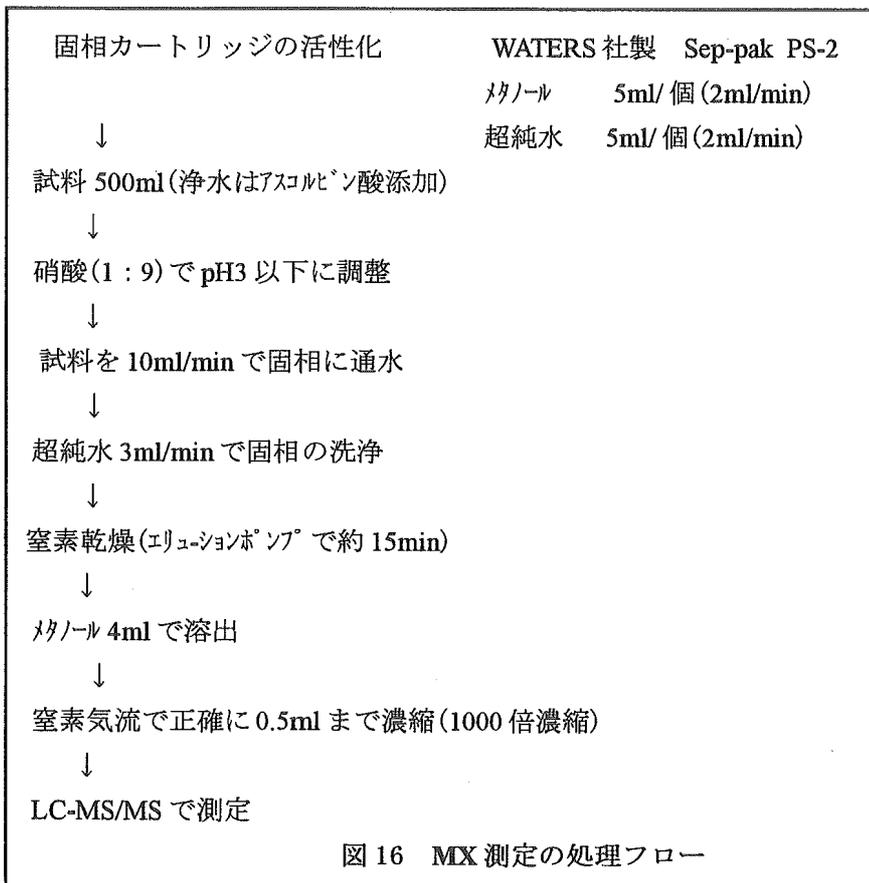
pH	面積値(n=1)	
	精製水	浄水
2	3988	8613
3	4152	8286
7	1184	---

アスコルビン酸 添加	面積値		
	精製水+MX	浄水	浄水+MX
有り	3229	6555	8688
無し	3627	5501	8136

はアスコルビン酸で塩素を除去した方が高くなった。

d) 処理フロー

以上の結果を考慮した処理フローを、図16に示す。



(7) 添加回収試験

精製水及び残留塩素を除去した浄水に、水試料に換算して1.0、3.0、5.0、10.0ng/Lになるように標準液を添加し、繰り返し回数5回で試験を行った。

表19に回収率(%)及び変動係数(%)を示す。精製水の回収率は、1.0～10.0ng/Lの範囲で89～112%が得られた。MXは固相抽出によりほぼ全量を回収することが可能であった。また、面積値の変動係数は、6.2～9.6%と、全て10.0%以下であった。

浄水及びMXを1.0～10.0ng/L添加した浄水のクロマトグラムを図17に示す。無添加の浄水にMXのピークが確認されたので、添加浄水的面積値から無添加浄水的面積値を差し引いて回収率を求めたところ、1.0～

10.0ng/Lの濃度範囲で117～142%であった。面積値の変動係数は、2.3～6.6%と、全て10.0%以下であった。

(8) 直線性

0.0～10.0ng/Lの濃度範囲で標準溶液、精製水添加及び浄水添加回収検量線の相関係数は、0.994～0.999の良好な直線が得られた。図18に検量線を示す。

標準溶液と精製水とはほとんど同一線上に並んだ。しかし、浄水添加検量線は傾きも高く、かつ切片の値が高かった。無添加浄水の濃度は、精製水添加回収検量線で計算すると4.9ng/Lであるが、浄水添加回収検量線からは3.4ng/Lとなり、44%もの違いが生じる。さらに高濃度域では過剰な回収率となる。

このことから、正確なMX濃度を算出するには、回収検量線を用いることが必要と思われた。

以上、添加回収の回収率、変動係数、及びピーク形状を考慮して、定量下限値は1ng/Lとした。

(9) まとめ

- 1) LC-MS/MSを用いてMX濃度を定量下限値1.0ng/Lで測定することができた。
- 2) MX濃度を測定する場合、回収検量線を用いることが必要である。

参考文献

- 1) 関口益男, 浅見真理, 相澤貴子: イオンクロマトグラフィ質量分析法による親水性消毒副生成物及び無機イオン類の一斉分析, 第52回全国水道研究発表会公演集, 602 - 603
- 2) De Angelo A.B: Fund. Appl. Toxicol, Vol.16, 337 - 347, 1991
- 3) 平成11年度厚生科学研究「水道における化学物質の毒性、挙動及び低減化に関する研究」研究報告書, 39 - 55
- 4) De Angelo A, George M.H, Kilburn S.R, Moore T.M, Wolf D.C: Toxicol Pathology, Vol.26, 587 - 594(1998)
- 5) 浅見真理, 相澤貴子: 水中の臭素酸 - 毒性, 生成及び制御, Journal of Health Science, Vol.45, 344 - 355

濃度(μg/L)		0.0	1.0	3.0	5.0	10
精製水	回収率(%)	—	112	89	91	98
	変動係数(%)	—	9.6	9.3	7.1	6.2
浄水	回収率(%)	—	126	120	117	142
	変動係数(%)	5.9	2.5	6.6	2.3	4.6

注: 浄水の回収率は無添加試料の面積値を差し引いている。

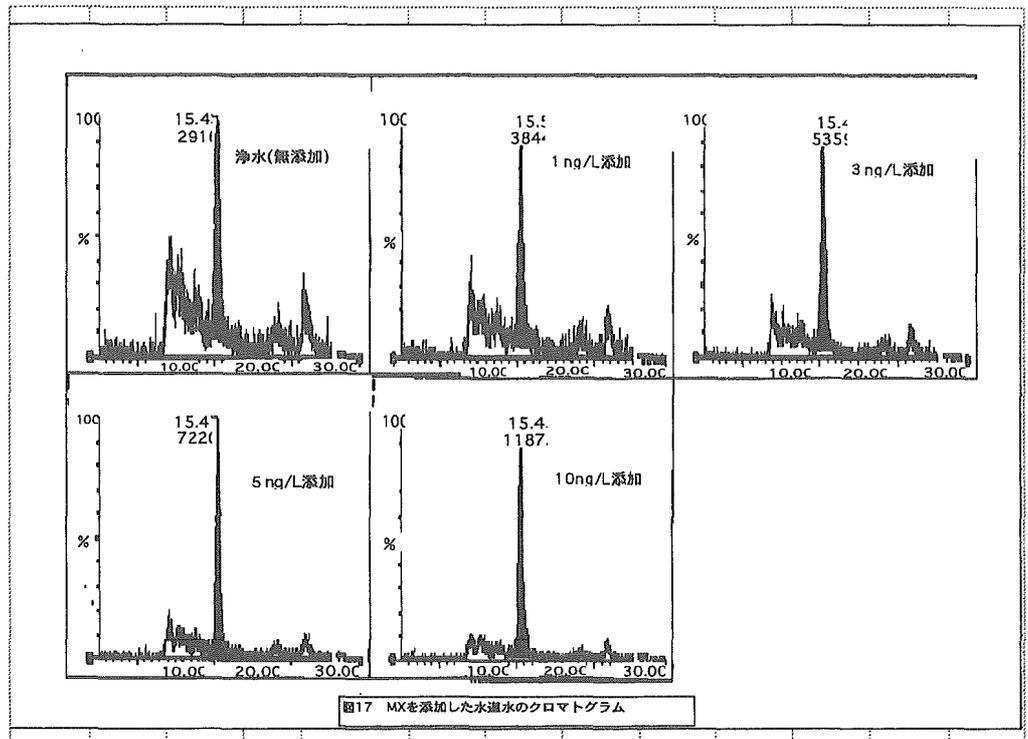


図17 MXを添加した水道水のクロマトグラム

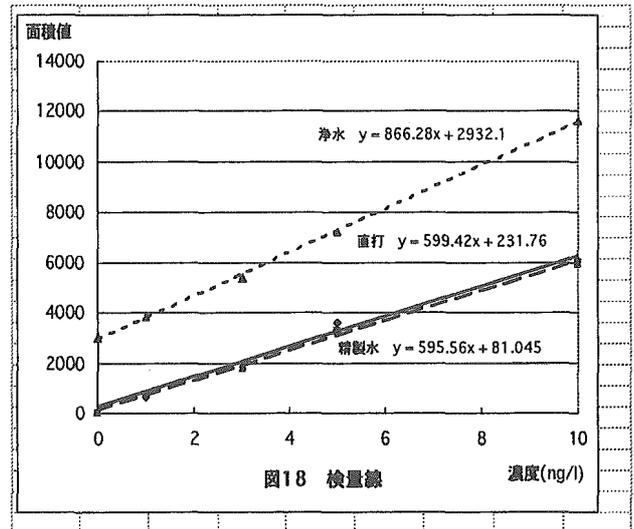


図18 検量線

(1999)

- 6)WHO : Guidelines for Drinking Water Quality, Second Edition, Vol.1, Recommendations, Geneva (1993)
- 7)USEPA ; Federal Register, 40CFR Part9, 142 – 42,Dec.16(1998)
- 8)Haag W.R, Hoigne J, : Environ, Sci. Technol, Vol.17, 261 – 267(1983)
- 9)S.W.Krasner, W.H.Glaze, H.S.Weinberg, P.A.Dainel, I.N.Najm :Formation and Control of Bromate During Ozonation of Waters Containing Bromide, J.AWWA, Vol.85, 73 – 81(1993)
- 10) 浅見真理, 市川勝比呂, 相澤貴子, 眞柄泰基 : 有機物共存下のオゾン処理による臭素酸イオンの生成特性及び実態調査, 第 46 回全国水道研究発表会講演集, 508 – 509(1995)
- 11) Muslina Sulaiman, 山田春美, 松井三郎 : Formation of Bromate and Other Oxidative Ions as By-Products During Chlorination, 第 46 回全国水道研究発表会講演集, 558 – 559(1995)
- 12)宮田雅典, 寺嶋勝彦 : 淀川水系における臭素酸イオンの実態調査, 水道協会雑誌, Vol.70, 23 – 33(2001)
- 13)厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課編 ; 平成 5 年度～平成 9 年度水道統計, 日本水道協会, 1995 ～ 1999
- 14)国包章一, 眞柄泰基 ; 地下水の窒素汚染とその原因に関する基礎的考察, 国立公衆衛生院衛生工学研究論文集, 1984
- 15)L.Charles, .Pepin,B.Casetta : Electrospray Ion Chromatography-Tandem Mass Spectrometry of Bromate at Sub-ppb Levels in Water, Anal.Chem,Vol68,2554 – 2558(1996)
- 16)梅原孝史ほか : 浄水処理中の臭素酸イオンの定量法に関する検討, 第 29 回日本水環境学会講演要旨集, 75, 1995
- 17)森實圭二、梅谷友康、石本知子 : 浄水の 3-Chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)濃度と変異原性寄与率、水道協会雑誌、第 773 号、pp12 ～ 22(1999)