

# 水道水質基準改正に伴う消毒副生成物一斉分析法の検討

財団法人 島根県環境保健公社

岡本 仁志 石原 正彦 ○園山 雅幸

## 1. はじめに

水道水質基準改正に伴い、消毒副生成物としてクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸およびホルムアルデヒドが新たに基準項目に設定された。また、他の副生成物についても水質管理目標設定項目あるいは検討項目に設定された。これらアルデヒド類、ハロ酢酸類およびハロアセトニトリル類については、それぞれ系統別に分析法が示されている。分析業務を行うにあたりこのような系統別の分析では、多くの時間と労力を要するため効率的かつ定量精度の高い一斉分析法の開発が望まれる。そこで今回、表 1 に示したアルデヒド類、ハロ酢酸類、およびハロアセトニトリル類について一斉分析法の検討を行った。

## 2. 分析方法

本検討での前処理フローを図 2 に示す。O-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)-ヒドロキシシロアミン塩酸塩（以下 PFBOA）によりアルデヒド類をフッ素誘導体化後、ハロ酢酸分析の公定法に従い溶媒抽出し、ジアゾメタンによりハロ酢酸類をメチル誘導体化し GC/MS で測定を行った。GC/MS 測定条件を図 1 に示す。また、アルデヒドのフッ素誘導体化後、同等の反応性を有するアセトンを添加し、余剰となった PFBOA と反応させ消費させることとした。標準試料についても同様に前処理を行い検量線を作成した。ジブromクロロ酢酸およびトリブrom酢酸を除く各成分で良好な直線性 ( $R^2=0.997\sim0.999$ ) が得られた。前述した 2 成分については二次曲線とし、定量を行った。また、水道水質基準あるいは目標設定項目に設定されている成分については、その基準値および目標値の 1/10 を保証するのに十分な感度が得られた。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アルデヒドのブランクについて

図 2 のフローに示した様に、PFBOA 誘導体化後アセトンを添加し、余剰となった PFBOA と反

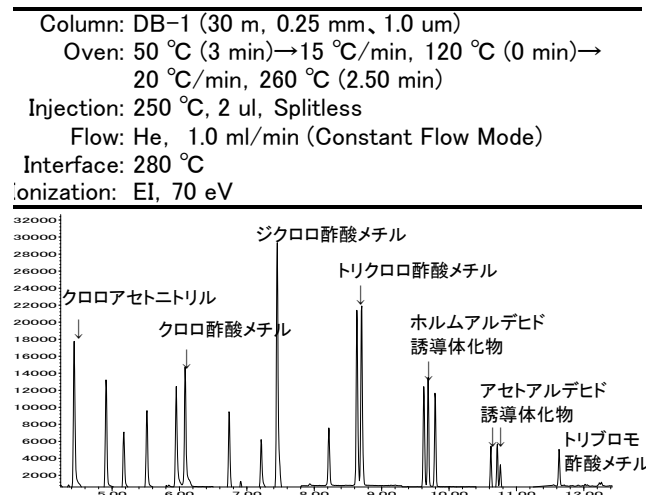


図 1 GC/MS 分析条件および一斉分析クロマトグラフ一例

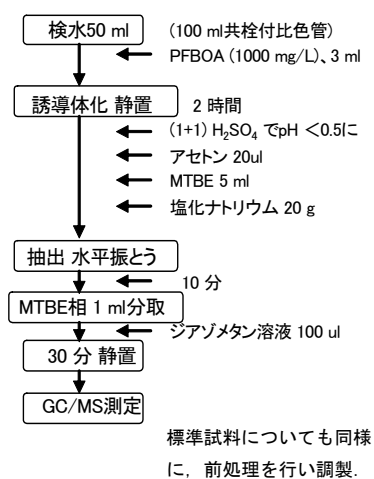


図 2 一斉分析検討前処理フロー

## 水道水質基準改正に伴う消毒副生成物一斉分析法の検討

応させ消費させることとした。本法および、アセトンを追加しない場合のホルムアルデヒドのブランク試験結果のクロマトグラフを図3に示す。

アセトン追加をしない場合、ブランク値が著しく上昇した(図3 b)。公定法では、誘導体化後、硫酸酸性下にする事で PFBOA を分解し、アルデヒドとの反応を抑制することとされている。しかし、一部未反応、未分解のPFBOAが抽出時に有機相に抽出されその後の操作、特にジアゾメタン溶液から混入するアルデヒドと誘導体化してしまうことが原因であった。また、時間の経過に伴いさらにブランク値が上昇し続けていくことが明らかとなり、著しく定量性が悪化するため、アルデヒドについては一斉分析が困難であった。

そこで、本法では抽出前にあらかじめ余剰となった PFBOA をアセトンと反応させ、消費させる手法を用いることとした。本法におけるブランク試験の結果は、ホルムアルデヒドの公定法によるブランク値と同等なレベルまで低減でき(図 3c, d)、アルデヒド類についてもハロ酢酸、ハロアセトニトリルとの一斉分析が可能となった。なお、ブランク試験の再現性は、ホルムアルデヒドで CV 14%、アセトアルデヒドで CV 7.7%、8.2% と良好な結果であった。

ジアゾメタンを添加することでトリクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールが非常に緩やかにではあるが、分解していくことが判明した。そこで、本検討では、液-液抽出後の溶媒をこれらの測定用としてさらに分取し、ジアゾメタンを添加せず測定を行うこととし、これらの成分については同時前処理までとした。

### 3-2 分析法の妥当性(再現性, 定量性)

純水を用い添加回収試験を行い、本法における再現性および定量性を検証した結果を表 1 に示す。全成分定量下限値付近において良好な再現性(10%未満)が得られた。また、実試料(水道水)についても同様に良好な再現性、定量性が得られており、本一斉分析法は日常検査に適用できるものと思われる。

### 4. まとめ

消毒副生成物(アルデヒド、ハロ酢酸およびハロアセトニトリル)一斉分析法の検討を行ったところ一部の成分を除き、一斉分析が可能となった。本法により、特に測定頻度の高い基準項目(ハロ酢酸・ホルムアルデヒド)の効率的かつ定量精度の高い分析が実現できると考えられる。

表 1 一斉分析検討対象成分と純水による前処理再現性の測定結果

化合物名	保持時間	定量イオン	再現性(純水 n=5)	
			CV (%)	設定濃度 mg/L
クロロアセトニトリル	4.5	75	1.5	0.001
トリクロロアセトニトリル	5.0	108	7.5	0.001
ジクロロアセトニトリル	5.2	82	5.3	0.001
抱水クロラール	5.6	82	5.0	0.001
ブロモアセトニトリル	5.9	119	4.1	0.001
クロロ酢酸	6.1	108	7.2	0.001
ブロモクロロアセトニトリル	6.8	74	3.7	0.001
ブロモ酢酸	7.3	121	2.8	0.001
ジクロロ酢酸	7.5	83	6.2	0.001
ジブロモアセトニトリル	8.3	120	9.0	0.001
ブロモクロロ酢酸	8.7	129	1.7	0.001
トリクロロ酢酸	8.7	117	7.2	0.001
ジブロモ酢酸	9.7	173	7.1	0.001
ホルムアルデヒド	9.7	181	8.3	0.001
ブロモジクロロ酢酸	9.8	163	5.4	0.002
アセトアルデヒド①	10.7	181	7.8	0.001
アセトアルデヒド②	10.8	181	4.0	0.001
ジブロモクロロ酢酸	10.8	205	3.4	0.004
トリブロモ酢酸	11.7	251	6.0	0.004

※トリクロロアセトニトリルおよび抱水クロラールについてはジアゾメタンによる誘導体化をせず測定した結果  
※設定濃度は水試料としての濃度

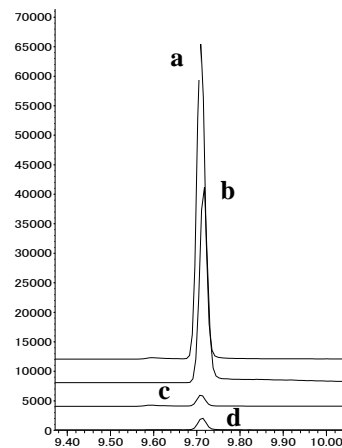


図 3 ホルムアルデヒド誘導体化合物のクロマトグラフ

a: 標準試料 0.08 mg/ℓ (基準値の 1/10 保証濃度), 公定法による前処理 b: ブランク, アセトン添加なし c: ブランク, 公定法による前処理 d: ブランク, アセトン添加あり 各試料 2 ℓl 注入