

水道水中のハロ酢酸類 9 種及び抱水クロラルの LC/MS/MS 一斉分析法の検討

(一財) 岐阜県公衆衛生検査センター 森田 有優奈

1. はじめに

水道水中のハロ酢酸類及び抱水クロラルは、浄水処理過程における塩素消毒によって生成する消毒副生成物である。現在、ハロ酢酸類は、水道水質基準項目に 3 種（クロロ酢酸 (MCAA)、ジクロロ酢酸 (DCAA)、トリクロロ酢酸 (TCAA)）、要検討項目に 6 種（ブロモクロロ酢酸 (BCAA)、ブロモジクロロ酢酸 (BDCAA)、ジブロモクロロ酢酸 (DBCAA)、ブロモ酢酸 (MBAA)、ジブロモ酢酸 (DBAA)、トリブロモ酢酸 (TBAA)）が定められており、測定法としては、溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法 (GC/MS 法) や液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法 (LC/MS 法) が主に用いられている。一方、抱水クロラル (CH) は、水質管理目標設定項目に定められており、測定法としては、溶媒抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法 (GC/MS 法) が主に用いられている。しかしながら、GC/MS のキャリアーガスとして使用されるヘリウムガスの供給不足や価格の高騰から、ヘリウムガスを用いない代替一斉分析法の開発が求められている。そこで本研究では、前処理操作が簡便であり、検出器の感度や選択性の良い LC/MS/MS を用いたハロ酢酸類 9 種及び抱水クロラルの一斉分析法について検討した。

2. 方法

(1) LC/MS/MS 測定条件

LC/MS/MS は表 1 の条件に設定し、表 2 に示す SRM 条件で測定した。

(2) 検量線の評価

超純水にハロ酢酸類 9 種及び抱水クロラルの標準原液をそれぞれ添加し、0.001~0.02 mg/L の範囲で検量線用標準液を調製した。これを 3 回繰り返し測定し、妥当性評価ガイドラインに基づいて真度及び精度を評価した。

(3) 水道水添加回収試験

残留塩素を除去するため、チオ硫酸ナトリウムまたはアスコルビン酸ナトリウムを添加した水道水に、ハロ酢酸類 9 種及び抱水クロラルを 0.001 mg/L または 0.01 mg/L となるようそれぞれ添加した。これらの添加試料を、1 日に 2 併行、5 日間試験し、妥当性評価ガイドラインに基づいて真度、併行精度及び室内精度を評価した。

表 1 LC/MS/MS 条件

項目	設定値
機種	HPLC : Agilent 1260 Infinity II MS : SCIEX Triple Quad 4500
カラム	YMC Triart C18 3.0 mm×150 mm, 5 µm
温度	40℃
注入量	20 µL
流量	0.5 mL/min
移動相	A : 0.2%ギ酸水溶液 B : 0.2%ギ酸アセトニトリル
移動相条件	B : 5% (0 min) → 30% (2-6 min) → 100% (7 min) → 5% (7.1-12 min)
イオン化法	ESI 法ネガティブモード
イオン源温度	350℃
イオン化電圧	-2 kV

表 2 SRM 条件

成分	Q1 Mass (m/z)	Q3 Mass (m/z)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)
MCAA	138.9	92.9	-20	-12	-7
DCAA	126.9	82.9	-45	-14	-10
TCAA	160.9	116.9	-35	-10	-5
BCAA	172.9	128.9	-55	-14	-9
BDCAA	252.8	162.9	-10	-14	-5
DBCAA	296.8	206.8	-15	-14	-13
MBAA	182.9	78.9	-15	-24	-5
DBAA	216.8	172.9	-45	-16	-7
TBAA	340.7	250.7	-5	-16	-9
CH	208.9	45.0	-25	-22	-5

3. 結果

(1) LC/MS/MS 測定クロマトグラム

検量線用標準液 (0.02 mg/L) を測定したクロマトグラムを図 1 に示す。いずれの成分についても、ピーク形状及び選択性ともに良好であった。

(2) 検量線の評価

検量線用標準液 (0.001~0.02 mg/L) を測定して得られた検量線の評価を表 3 に示す。いずれの成分の検量線も相関係数が 0.999 以上であり、良好な直線性を確認した。また、各検量点の真度及び精度についても、妥当性評価ガイドラインの評価目標 (真度: 80~120%、精度: $\leq 20\%$) を満たす良好な結果であった。

(3) 水道水添加回収試験の評価

水道水添加回収試験を実施して得られた評価を表 4 に示す。水道水添加回収試験における各成分の真度、併行精度及び室内精度は、すべてにおいて妥当性評価ガイドラインの評価目標 (真度: 70~130%、併行精度: $\leq 20\%$ 、室内精度: $\leq 25\%$) を満たす良好な結果であった。

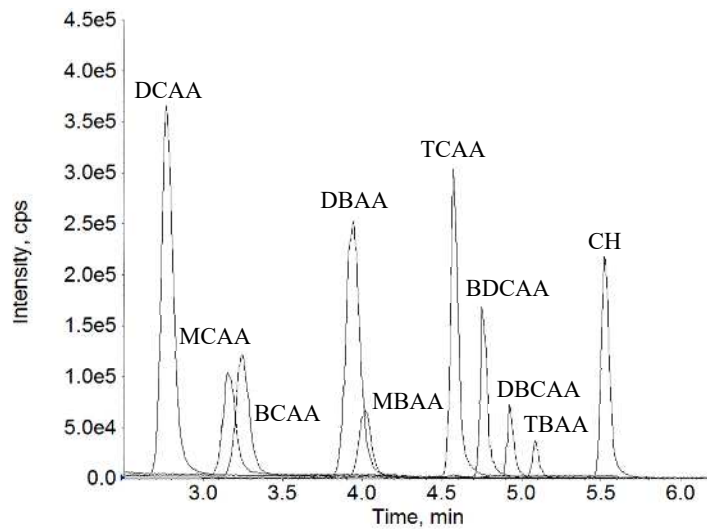


図 1 検量線用標準液 (0.02 mg/L) の LC/MS/MS 測定クロマトグラム

表 3 検量線の評価

成分	真度 (%)	精度 (RSD%)	相関係数 (R)
MCAA	97~103	2.7~7.8	0.9999
DCAA	99~103	2.1~3.6	1.0000
TCAA	97~101	0.4~3.7	1.0000
BCAA	99~104	1.7~4.4	1.0000
BDCAA	95~107	1.2~6.3	0.9998
DBCAA	92~104	0.8~6.3	0.9996
MBAA	98~104	3.2~10.4	0.9999
DBAA	99~103	0.6~2.2	1.0000
TBAA	99~101	2.1~9.7	0.9999
CH	99~103	2.4~3.9	1.0000
評価目標	80~120	≤ 20	—

表 4 水道水添加回収試験の評価

残留塩素除去剤 添加濃度 (mg/L)	チオ硫酸ナトリウム						アスコルビン酸ナトリウム					
	0.001			0.01			0.001			0.01		
	真度 (%)	併行精度 (RSD %)	室内精度 (RSD %)	真度 (%)	併行精度 (RSD %)	室内精度 (RSD %)	真度 (%)	併行精度 (RSD %)	室内精度 (RSD %)	真度 (%)	併行精度 (RSD %)	室内精度 (RSD %)
MCAA	96	2.7	9.5	89	1.5	4.9	92	5.2	8.4	85	1.7	3.9
DCAA	102	2.3	2.9	94	0.9	3.4	99	1.8	7.3	93	1.3	2.2
TCAA	94	2.5	8.6	95	1.5	5.1	89	3.9	6.7	92	3.1	4.8
BCAA	97	2.8	2.9	99	0.7	2.9	97	4.8	6.6	100	1.6	3.8
BDCAA	96	3.4	8.2	95	4.8	8.3	93	3.9	9.0	88	4.3	11.1
DBCAA	90	5.6	7.5	92	4.1	4.6	90	4.7	13.2	86	3.9	4.0
MBAA	91	2.7	4.6	91	1.5	5.8	90	3.6	4.3	87	2.8	5.0
DBAA	95	2.5	3.3	99	1.5	3.0	95	2.2	3.8	99	1.6	4.2
TBAA	93	5.0	9.0	98	3.5	9.2	87	4.8	7.7	87	5.1	5.5
CH	95	3.2	5.0	95	1.2	2.9	92	3.2	5.6	92	1.1	1.6

※妥当性評価ガイドラインの評価目標 (真度: 70~130%、併行精度: $\leq 20\%$ 、室内精度: $\leq 25\%$)

4. まとめ

LC/MS/MS を用いてハロ酢酸類 9 種及び抱水クロラールの一斉分析法について検討した。妥当性評価ガイドラインに従い、検量線及び添加試料の評価を実施したところ、いずれも評価目標を満たす良好な結果が得られたことから、本分析法はこれら 10 成分の簡便な一斉分析法として有用であると考えられる。