

## HS/GC/MSによる水道水中ハロアセトニトリル類の一斉分析法の検討

福田正幸 宮本紫織 新田祐子 大倉敏裕

Development of a method for the simultaneous determination of haloacetonitriles in water by headspace gaschromatography/mass spectrometry (HS/GC/MS)

Masayuki FUKUDA, Shiori MIYAMOTO, Yuko NITTA, Toshihiro OHKURA

Haloacetonitriles (HANs) are generated as organic by-products of drinking water chlorination, and part of them are the complementary items set as the drinking water quality standards in Japan. These compounds have so far been determined using solvent extraction-gas chromatographic methods, which require rather complicated analytical procedures.

In the present study, we have developed a rapid and simple method for the simultaneous determination of HANs in water using headspace gaschromatography/mass spectrometry (HS/GC/MS). The following seven compounds were analyzed: chloroacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile, bromoacetonitrile, dibromoacetonitrile, bromochloroacetonitrile, and chloral hydrate.

Gas composition that was generated by heating samples in HS and collected in a sample loop or a trap tube was measured. The calibration curves for the compounds were linear within a range of concentrations tested, regardless of whether the produced gas was collected in a sample loop or a trap tube. Sample detection limits were less than 1 µg/L when collected in a sample loop and 0.1 µg/L when collected in a trap tube. Spike-and-recovery analyses revealed that the recovery rates of the compounds from tap-water samples were more than 70%, and that the coefficients of variations were all less than 10%.

These results suggest that the method described in this study is useful for the brief and simultaneous measurement of HANs.

Keywords : Haloacetonitriles, HS/GC/MS, Sample loop, Trap

### はじめに

ハロアセトニトリル類(HANs)は、トリハロメタン、ハロ酢酸類に代表される水道水中消毒副生成物(有機ハロゲン化合物)の一種であり、主に水中に含まれるアミノ酸と消毒剤の塩素が反応し、生成すると考えられている<sup>1)</sup>。

クロロホルムなど消毒副生成物の一部には発がん性を有するものもあり、人体への影響が懸念されているが<sup>1)</sup>、HANsについては、毒性評価や測定報告例が少なく、今後知見を収集すべき物質とされており、その一部は水道法上の水質管理目標設定項目又は要検討項目に位置づけられている<sup>2)</sup>。

HANsの一般的な分析方法は、水質管理目標設定項

表1 分析対象物質

物質名	略称	構造式	定量イオン	参照イオン
クロロアセトニトリル	MCA	CH <sub>2</sub> ClCN	75	48,77
ジクロロアセトニトリル	DCA	CHCl <sub>2</sub> CN	74	82
トリクロロアセトニトリル	TCA	CCl <sub>3</sub> CN	108	110
ブロモアセトニトリル	MBA	CH <sub>2</sub> BrCN	121	119
ジブロモアセトニトリル	DBA	CHBr <sub>2</sub> CN	120	118,199
ブロモクロロアセトニトリル	BCA	CHBrClCN	74	76,155
抱水クロラール	CA	Cl <sub>3</sub> CCl(OH) <sub>2</sub>	82	111
p-プロモフルオロベンゼン( ) 内部標準物質	-	-	174	176

目の検査方法<sup>3)</sup>に示されている溶媒抽出 - ガスクロマトグラフ質量分析法(通知法)であるが、抽出操作等前処理が煩雑であることから、より簡便かつ迅速な分析方法が求められている。

柏木らは、前処理が不要な分析方法として、パーミアントラップ - ガスクロマトグラフ質量分析計による分析を検討しているが<sup>4)</sup>、今回、これと同様に前処理不要で簡便なヘッドスペース - ガスクロマトグラフ質量分析計(HS/GC/MS)による分析法を検討したので報告する。

## 材料と方法

### 1 分析対象物質

今回対象とするのは、HANsのうちクロロアセトニトリル等6物質及び抱水クロラールの計7物質である(表1)。

### 2 試薬等

測定に用いるガラス器具は、精製水で洗浄後、乾燥機で乾燥したものを使用した。

標準原液はハロアセトニトリル混合標準原液(メチル-t-ブチルエーテル溶液)1000mg/L(関東化学(株))を、内部標準原液はp-プロモフルオロベンゼン標準液(メタノール溶液)1000mg/L(和光純薬工業(株))を、希釈に用いるメタノールはトリハロメタン測定用(和光純薬工業(株))を用いた。

標準原液を、メタノールで0.2~40mg/Lに段階的に希釈し、標準液とした。

内部標準原液を、メタノールで5mg/Lに希釈し、内部標準液とした。

### 3 装置

HS/GC/MS

HSは12301HSA(日本電子(株))、GCは7890A(アジレント社)、MSはJMS-Q1000GC(日本電子(株))を用いた。

### 4 測定条件

測定条件を表2に、分析対象物質の定量イオン及び参照イオンを表1に示す。

### 5 試料溶液の調製

試料10mlを20mlガラスバイアルにとり、標準液(検量線用試料のみ)及び内部標準液を5μl加えた後、セプタム及びアルミシールで密封し、試料溶液とした。

なお、試料については、調製後直ちに冷蔵庫で保管し、測定直前にサンプラーへ導入した。

図1に分析フローを示す。

表2 測定条件

[HS]
サンプル加熱温度 68
サンプル加熱攪拌時間 5min
バルブブロック温度 100
トランスファー温度 150
トラップデソープ温度 220 (トラップモード時)
[GC]
カラム Aquatic(60m×0.32mm, 1.4μm)
オープン 40 (5min)→10 /min→170 → 20 /min→200 (5min)
[MS]
イオン化電流 100μA
イオン化エネルギー 70eV
イオン源温度 200
インターフェース温度 200
測定モード SIM

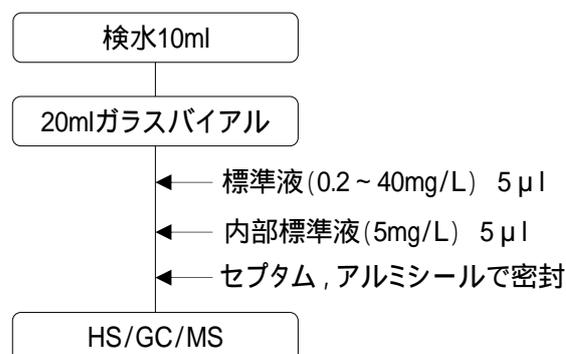


図1 分析フロー図

## 結果及び考察

### 1 測定条件の検討

測定条件を確立するため、HSにおけるサンプル加熱温度及び加熱攪拌時間の検討を行った。

表2の条件のうち、サンプル加熱温度について、揮発性有機化合物測定時の設定温度である68に加え、50、60、80及び90に設定した条件で測定し、表1に示した各物質の定量イオンの信号強度を比較した。各物質において、各サンプル加熱温度中最も高い強度を1とした強度比を図2に示す。その結果、MCA、MBA、DBA及びCAは、サンプル加熱温度の上昇とともに強度が高くなる傾向が示された。一方、TCAについては、サンプル加熱温度の上昇とともに強度が低下し、特に80以上で著しく低下した。また、DCA及びBCAは、80以上で強度が低下する傾向が見られ、80以上での測定は不適当と考えられた。50、60及び68においては、TCAは測定感度が高く、いずれの温度においても7物質中最も高い強度を示していること、及び他の物質はDCAを除き68で最も強度が高く、DCAについても最も強度の高い60とほぼ同等の強度を有することから、サンプル加熱温度は68に設定した。

次に、表2の測定条件のうち、加熱攪拌時間について、5分、8分、12分及び15分に設定した条件で測定し、各物質の定量イオンの信号強度を比較した。各物質において、各加熱攪拌時間中最も高い強度を1とした強度比を図3に示す。その結果、MCA、MBA、DCA及びCAは、いずれの加熱攪拌時間においても強度に大きな差はなかったが、

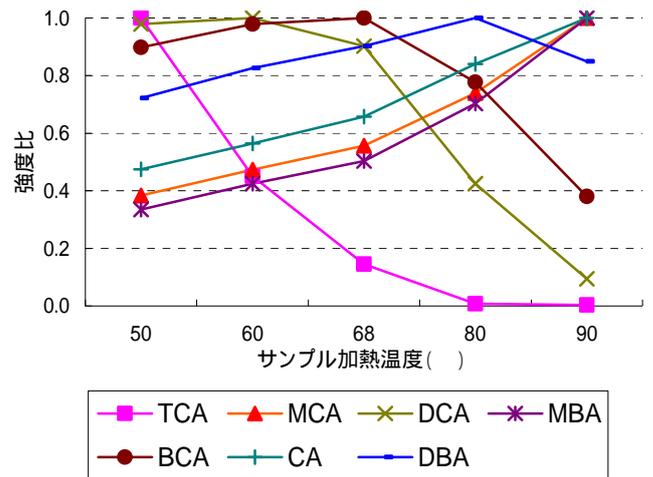


図2 サンプル加熱温度と強度比

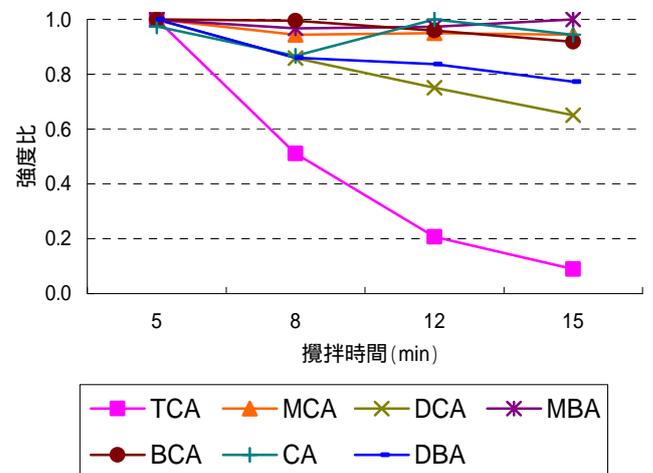


図3 サンプル攪拌時間と強度比

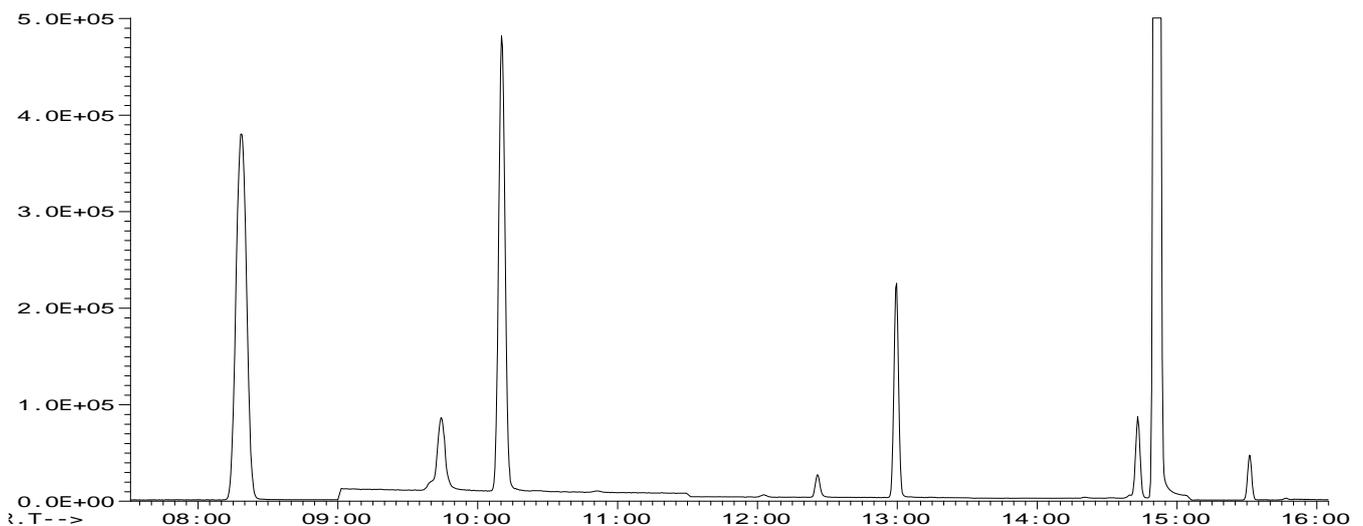


図4 対象物質のTICクロマトグラム(20 µg/L)

TCA      MCA      DCA      MBA  
 BCA      CA      内部標準      DBA

DCA, TCA及びDBAにおいては, 時間が短いほど強度が高いことが示された. 以上のことから, 加熱攪拌時間については, 5分に設定した.

標準液を用い, 表2に示す条件で測定を行ったところ, 今回の対象7物質全てのピークを検出し, 良好な分離が得られた(図4).

## 2 検出目標値, 定量下限値及び検量線

各物質の検出目標値については, 通知法の定量下限である1 $\mu\text{g/L}$ (抱水クロラール以外のHANs)及び3 $\mu\text{g/L}$ (抱水クロラール)とした.

HSでの加熱攪拌後, バイアルの気相成分をサンプルループに捕集するループモードで測定を行ったところ, 各物質の定量下限値は0.1~1 $\mu\text{g/L}$ であり, 検出目標値以下での定量が可能であることが示唆された. また, 検量線についても, 物質により範囲は異なるが, 良好な直線性を示した(表4, 図5).

表4 ループモード測定での定量下限値等

物質名	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限における5回測定結果		検量線	
		標準偏差	変動係数	範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	相関係数
MCA	0.3	0.020	7.1	0.3-20	0.9999
DCA	0.1	0.0026	2.9	0.1-20	0.9999
TCA	0.1	0.0052	6.0	0.1-5	0.9993
MBA	1	0.087	9.6	1-20	0.9998
DBA	0.5	0.014	3.3	0.5-20	0.9999
BCA	0.1	0.0042	4.4	0.1-20	0.9999
CA	0.4	0.019	4.3	0.4-20	0.9996

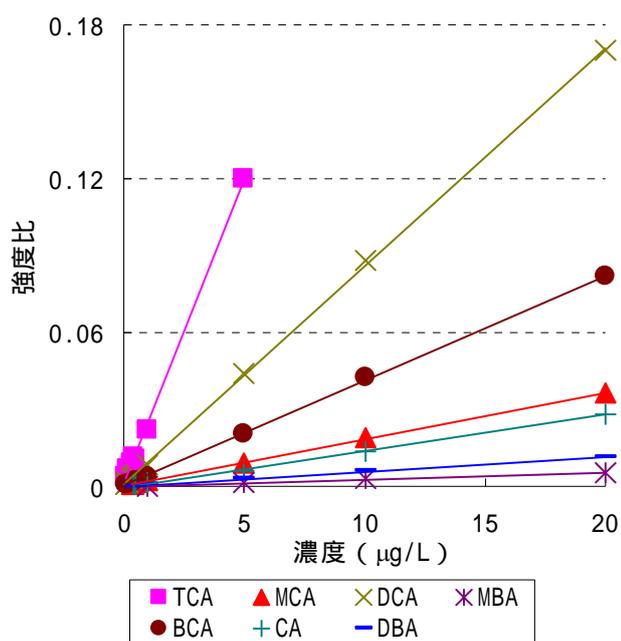


図5 ループモード測定での検量線

また, HSでの加熱攪拌後, バイアルの気相成分をトラップ管(Tenax TA)に捕集するトラップモードでも測定を行った. その結果, 7物質とも0.1 $\mu\text{g/L}$ で良好なピークを得ることができ, ループモードよりさらに低濃度での定量が可能であることが示唆された. また, 検量線についても, 良好な直線性を示した(表5, 図6).

## 3 添加回収試験

本所で使用している水道水に標準液を, ループモードでは2 $\mu\text{g/L}$ , トラップモードでは1 $\mu\text{g/L}$ となるよう添加し, 回収試験を行った( $n=5$ ). その結果を表6に示す.

ループモードにおいては, 7物質の回収率は80.5~94.5%の範囲であり, 変動係数も全て10%未満(0.48~3.72%)と良好な結果が得られた. また, トラップモードにおいても, 7物質の回収率は71.8~100%の範囲であり, 変動係数も全て10%未満(1.30~6.50%)と概ね良好な結果が得られた.

表5 トラップモード測定での定量下限値等

物質名	定量下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	定量下限における5回測定結果		検量線	
		標準偏差	変動係数	範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	相関係数
MCA	0.1	0.0071	7.6	0.1-10	0.9999
DCA	0.1	0.0030	3.4	0.1-10	1.0000
TCA	0.1	0.0026	2.9	0.1-5	0.9995
MBA	0.1	0.0034	3.5	0.1-10	1.0000
DBA	0.1	0.0038	4.5	0.1-10	0.9999
BCA	0.1	0.0038	4.8	0.1-10	0.9999
CA	0.1	0.0045	5.9	0.1-10	0.9997

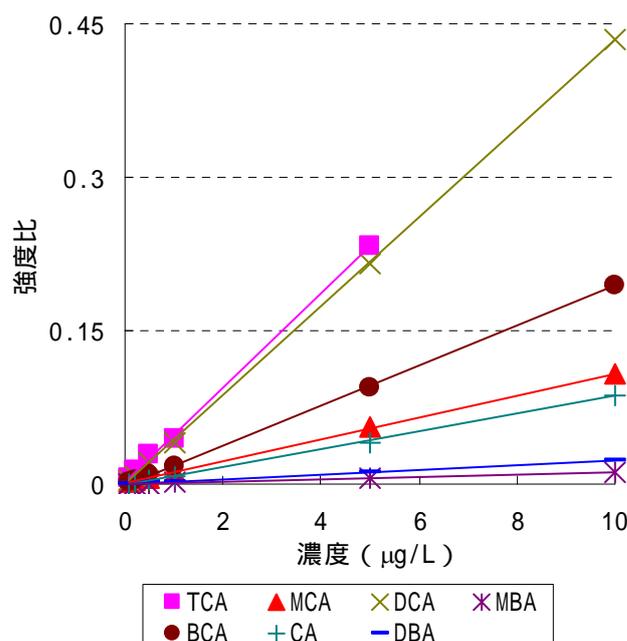


図6 トラップモード測定での検量線

表6 添加回収試験

物質名	ループモード		トラップモード	
	回収率 (%)	CV (%)	回収率 (%)	CV (%)
MCA	83.5	1.62	95.6	4.06
DCA	83.5	0.48	100	2.16
TCA	80.5	1.69	72.6	6.50
MBA	94.5	3.72	89.4	2.86
DBA	89.5	1.48	71.8	3.29
BCA	87.0	1.16	85.2	3.38
CA	91.5	2.48	84.0	1.30

今回、HANsの一斉分析法について、ループモード及びトラップモードにより検討を行ったところ、いずれにおいても検出目標値以下での定量が可能であり、検量線も良好な直線性を示した。また、添加回収試験も全て回収率70%以上という概ね良好な結果を示しており、ループモード及びトラップモードいずれの分析法においても、HANsを良好に定量することが可能であると考えられた。

#### まとめ

- 1 水道水中消毒副生成物であるHANsについて、前処理不要で簡便なHS/GC/MSによる一斉分析法を検討した。

- 2 分析対象7物質について、ループモード及びトラップモードのいずれにおいても検出目標値以内での定量が可能であり、検量線も良好な直線性を示した。
- 3 添加回収試験では、ループモード及びトラップモードのいずれにおいても7物質とも回収率が70%以上であり、変動係数も全て10%未満と概ね良好な結果を示した。
- 4 今回の検討により、HANsについて本法による一斉分析が可能となった。

#### 文献

- 1) 日本水道協会:上水試験方法2001年版(2001)
- 2) 厚生労働省健康局: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等について、健発第1010004号、平成15年10月10日
- 3) 厚生労働省健康局水道課: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等並びに水道水質管理における留意事項について、健水発第1010001号、平成15年10月10日
- 4) 柏木勉ほか:平成19年度日本水道協会関東地方支部水質研究発表会(2007)