

水道水中のホルムアルデヒド分析の妥当性評価

徳島県立保健製薬環境センター

中石 明希

Validation of the analytical method for formaldehyde in tap water

Aki NAKAISHI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

平成 28 年 3 月に水道水中のホルムアルデヒド分析において新規追加された標準検査方法「誘導体化ー液体クロマトグラフィー質量分析法」について、厚生労働省の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に基づき検査方法の妥当性評価を行った。添加回収試験の結果、真度が 103%、併行精度が 8.5%及び室内精度が 8.8%であった。今回の結果は、真度、併行精度及び室内精度のいずれも水道水質検査法の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足していた。本法の導入により、当センターにおいてもホルムアルデヒドの分析を効率的に実施できるものと考えられる。

Key words : ホルムアルデヒド formaldehyde, LC/MS/MS, 妥当性評価 validation

I はじめに

ホルムアルデヒドは、有機化合物の一種で、フェノール樹脂やメラミン樹脂等の原料として化学工業において幅広く使用されている。一方で、ホルムアルデヒドには毒性があり、国際がん研究機関によりベンゼンと同様にグループ1に指定されており、発がん性があると認められている。また、いわゆる「シックハウス症候群」の原因物質の一つでもあることから、室内環境をはじめ化粧品・繊維製品・水道水等に至るまでその含有量について規制されている。

水道水の水道法第4条に基づく水質基準は、「水質基準に関する省令（厚生労働省令第101号）」¹⁾により現在51項目について定められている。これらの項目の分析方法については、「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（厚生労働省告示第261号）」²⁾（以下、「告示法」と略する。）において定められている。ホルムアルデヒドの水質基準は「0.08 mg/L以下」と定められており、水道事業者等には遵守義務及び検査義務が課せられている。

平成28年3月に水道水中のホルムアルデヒド分析の告示法として、新たに別表第19の2「誘導体化ー液体クロマトグラフ

法」及び別表第19の3「誘導体化ー液体クロマトグラフィー質量分析法」（以下、「新規法」と略する。）が追加された²⁾。従来法の別表第19「溶媒抽出ー誘導体化ーガスクロマトグラフィー質量分析法」（以下、「従来法」と略する。）では、前処理における誘導体化反応時間が2時間と長く、分析結果を出すまでに長時間を要していた（図1）。平成24年には利根川水系でホルムアルデヒド水質汚染事故が発生し、このような緊急時にも迅速に対応できる分析方法の必要性が生じていた。新規法では、従来法に比べ前処理の時間が大幅に短縮され、操作も簡便化された。そこで今回、新規法である「誘導体化ー液体クロマトグラフィー質量分析法」によりホルムアルデヒドの妥当性評価を行ったので、その結果を報告する。

II 方法

1 試薬

リン酸は試薬特級、アセトンは残留農薬・PCB 試験用、アセトニトリル及びメタノールは LC/MS 用を使用した。誘導体化試薬である DNPH 溶液は 1 mg/mL に希釈調製されたジーエルサイエンス(株)社製の試薬を使用した。精製水は Milli-Q Gradient-A10 (メルク(株)社製) で製造した超純水を使用した。ホルムアルデヒド標準原液 (1000 mg/L, メタノール溶液) は関東化学(株)社製の JCSS 対応標準液を使用した。

2 分析装置

液体クロマトグラフィー質量分析にはトリプル四重極型 LC/MS/MS システムの LCMS-8040 (島津製作所(株)社製) を使用した。また、分離カラムには Kinetex 2.6 µm ミニボアカラム C18 を用いた。

3 ホルムアルデヒド標準液の調製

ホルムアルデヒド標準原液 (1000 mg/L) をメタノールで 100 倍希釈して 100 mL とし、10 mg/L 標準液を用時調製した。この標準液を適宜精製水で希釈して用いた。

4 試験溶液の調製

新規法に従い前処理を行い、検量線用試料を含む試験溶液の調製を行った。従来法と新規法について、前処理から分析操作までの比較を図 1 に示す。

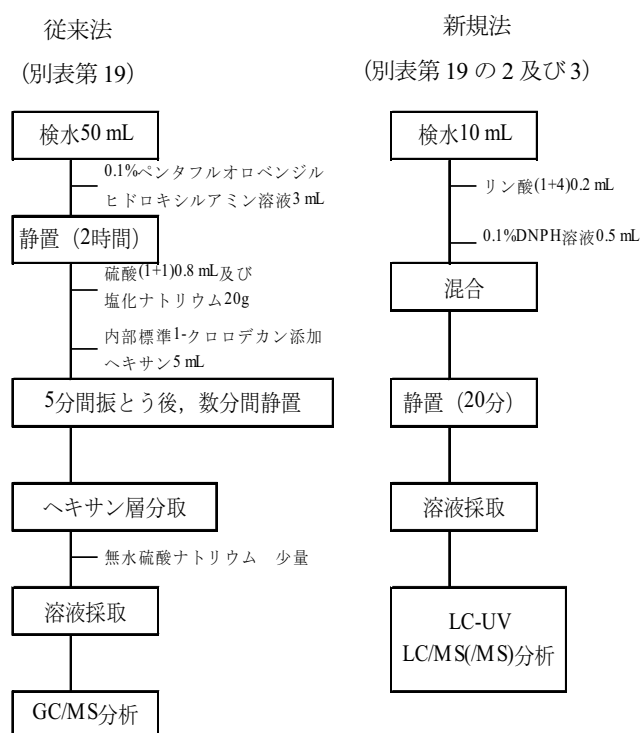


図 1 従来法と新規法の前処理操作等の比較

III 結果及び考察

1 前処理・分析条件の最適化

試験溶液等の調製には精製水を用いたので、脱塩素処理は行わなかった。DNPH 誘導体化後試料を採取するときに、転倒混和等をするとその後の分析値にばらつきが見られた。このため、新規法に従って誘導体化は 20 分静置した状態で行い、その後試料溶液採取の際には、液面を乱さないように採取するようにした。

イオン化法は新規法のとおりエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用い、MS/MS 条件の最適化を行った。設定した LC/MS/MS の分析条件を表 1 に示す。LC については、アイソクラティック法で 3.60 分のメソッドでホルムアルデヒドの保持時間は 1.35 分であった。なお、試料中の過剰な DNPH 試薬による影響を抑制するために、試料注入後 1.10 分までは、切替バルブにより質量分析計を経由せず廃液側に流出するようにし、インターフェイスから真空系内部までの汚染を予防した。

表 1 ホルムアルデヒドの LC/MS/MS 分析条件

LC条件	
機種	Nexera X2
分離カラム	Kinetex 2.6 µm ミニボアカラム C18 100 mm × 2.1 mm
カラム温度	40°C
移動相条件	精製水:アセトニトリル = 50:50
移動相流量	0.4 mL/min
注入量	2 µL

MS/MS条件	
機種	LCMS-8040
イオン化法	ESI (負イオン測定モード)
ネブライザーガス流量	2.0 L/min
ドライイングガス流量	10 L/min
インターフェイス温度	350°C
DL温度	150°C
HB温度	300°C
MRMモニターイオン	m/z 209>151 (定量) m/z 209>163 (確認)

2 検量線の作成

水質基準項目の検査方法における定量下限は、「水質基準に関する省令の制定及び水道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)」³⁾ において、原則として基準値の 10 分の 1 以下である

こととされている。したがって、ホルムアルデヒドの基準値は0.08 mg/Lであることから、定量下限値は0.008 mg/L以下とする必要がある。そこでホルムアルデヒド濃度 0.005 から 0.1 mg/L の範囲で標準液を調製し、検量線の直線性を検討した(図2)。その結果、決定係数が0.999と良好な結果が得られた。

また、0.005 mg/L を繰り返し測定したところ、変動係数はいずれも確保すべき精度である 20%以下であった。そこで、定量下限値は0.005 mg/Lとした。0.005 mg/L のクロマトグラム (m/z 209>151) を図3に示す。

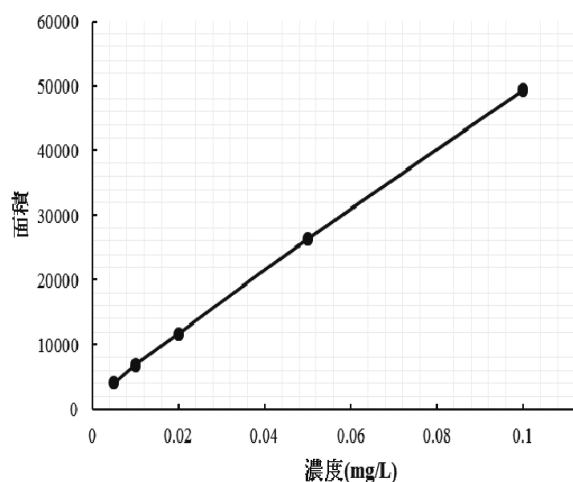


図2 ホルムアルデヒドの検量線

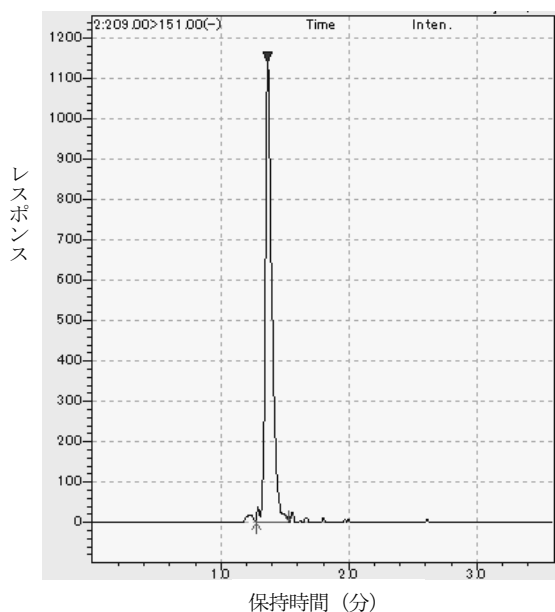


図3 ホルムアルデヒド 0.005 mg/L のクロマトグラム (m/z 209>151)

3 妥当性評価

妥当性評価にあたり、ホルムアルデヒドの添加濃度を基準値の10分の1とし、0.008 mg/Lを精製水に添加し、最適化した分析条件で測定した。2 併行で5日間の測定により真度、併行精度及び室内精度を算出した。妥当性評価の結果を表2に示す。新規法では、真度が103%、併行精度が8.5%及び室内精度が8.8%であった。厚生労働省の水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン⁴⁾では、基準値の10分の1の添加濃度の場合、真度、併行精度及び室内精度の目標値は、それぞれ70-120%、25%未満、30%未満とされている。今回の結果は、真度、併行精度及び室内精度のいずれも目標値を満足していた。

空試験は、新規法において、精製水について検水と同様の前処理を行い分析し、定量下限値を下回ることを確認することとされている。今回の妥当性評価では、空試験は定量下限値を下回っていた。また、ピーク面積で見た場合、空試験のピーク面積は、定量下限値0.005 mg/Lの3分の1から2分の1程度であった。

表2 ホルムアルデヒドの妥当性評価結果

評価項目	結果
真度 (%)	103
併行精度 (RSD %)	8.5
室内精度 (RSD %)	8.8

IV まとめ

ホルムアルデヒドについて、平成28年3月に新規追加された誘導体化—液体クロマトグラフィー質量分析法により妥当性評価を行った。真度、併行精度及び室内精度のいずれも妥当性評価ガイドラインの目標値を満足した。

新規法は前処理の時間が従来法にくらべ大幅に短縮され、簡便化されている。今回、当センターにおいても妥当性評価で良好な結果が得られた本法の導入により、緊急時等の迅速な対応に備えられるものと考えられる。

参考文献

- 1) 厚生労働省令第101号：水質基準に関する省令，平成15年5月30日（2003）
- 2) 厚生労働省告示第261号：水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法，平成15年7月22日（2003）
- 3) 厚生労働省通知：水質基準に関する省令の制定及び水道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，平成15年10月10日，健水発第1010001号（2003）
- 4) 厚生労働省：水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて，平成24年9月6日，健水発第0906第1号（2012）