

資料

水道水中のホルムアルデヒドの分析

寺内 正裕, 桑山 勝, 井手吉 範久, 上堀 慎也*

Analysis of Formaldehyde in Tap-Water

MASAHIRO TERAUCHI, MASARU KUWAYAMA,

NORIHISA IDEYOSHI and SHIN-YA UEBORI*

(Received Oct. 18, 2002)

水道水中のホルムアルデヒドの分析操作上の問題点を抽出し、改善策について検討した。その結果、ホルムアルデヒドの希薄水溶液は室内環境中からの汚染を受けやすい事が明らかになった。試料は冷蔵保存し1週間以内に分析する必要がある。また、分析に使用する希釈水や塩化ナトリウム等についても、予め汚染状況を検討しておく必要がある。分析法については、ECD法、GC-MS法の間で感度、精度共に差異は認められなかったが、GC-MS法において内部標準の添加法によりバラツキを生じるおそれがあることが明らかになった。

キーワード：水道水, 精度管理, ホルムアルデヒド

緒 言

外部精度管理を実施する目的は、各検査機関が、分析実施上の問題点を把握し、分析手法の改善、分析技術の向上に努めることにより、分析精度を向上させ、データの信頼性を確保することである。

したがって、精度管理において、地方衛生研究所が果たす役割は、分析結果の統計的評価をすることだけでなく、各検査機関に対する技術的支援など、問題解決に向けた積極的な取り組みも重要であると考えられる。

そこで、今回は平成13年度に実施したホルムアルデヒドの精度管理の結果から[1]、分析実施上の問題点を抽出し、改善策について検討したので報告する。

実験の部

1. 試 料

(1) ホルムアルデヒド

：市販のホルムアルデヒド標準原液(1 mg/mlメタノール溶液, 関東化学製, 水質試験用)をメタノールで希釈し、濃度が10mg/Lになるよう調製し、アンプル

に注入後、窒素置換し密封した。

：ホルムアルデヒドのメタノール溶液()を蒸留水で1,000倍(ホルムアルデヒドの濃度0.01mg/L)に希釈し、ねじ口ガラス瓶に注入した。、 両液を保存試験用試料液とした。また、分析法の検討は、を用いて行なった。

(2) 希釈水

HPLC用蒸留水(Riedel-de Haen 製), 超純水(和光純薬工業製)及び市販されている清涼飲料水5種類(輸入品2種, 国内製造品3種)を用いた。また、蒸留水を自動蒸留装置AQUARIUS GSR-200(ADVANTEC製), イオン交換水をカートリッジ純水器G20B形(オルガノ製), 超純水を超純水製造装置PURIC-MX(オルガノ製)を用いて調製した。その他、当センター内の水道水を用いた。

(3) 塩化ナトリウム

家庭用の食塩, Cooking Salt((財)塩事業センター製), 及び残留農薬試験用塩化ナトリウム(和光純薬工業製), 特級塩化ナトリウム(試薬メーカー3社)を用いた。

(4) ペンタフルオロベンジルヒドロキシアミン(PF OBA)

試薬メーカー5社の試薬を用いた。

* 広島県福祉保健部 衛生・被爆者総室生活衛生室：Hiroshima Prefectural, Public Sanitation Office, Sanitation and Atomic Bomb Victims Management Office, Welfare and Health Affairs Department.

2. 試薬, 器具及び装置

アセトン, メタノール, 硫酸ナトリウムは残留農薬分析用(シグマアルドリッチジャパン製)を, ヘキサンは水質試験用(和光純薬工業製)を, また, 内部標準は1-クロロデカン(和光純薬工業製)を用いた.

ガラス瓶(1L)はDURAN耐熱ねじ口瓶(SCHOTT社製), ガラス製アンプル(10mL)は, 凍結乾燥用(株式会社プラテック製)の新品を精製水及びアセトンで洗浄後使用した.

内部標準液注入用のマイクロシリンジは 10 µL #701(ハミルトン製)を用いた.

装置は, (ECD): HP-6890 (Hewlett-Packard製), ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS): GC, HP-5890Series, MS, HP-5971A (Hewlett-Packard製)を用いた. 冷蔵庫: Chromato chambers (Anthony製)を用いた.

3. 定量法

水質基準に関する省令(平成4年12月12日厚生省令第69号)で定める, ガスクロマトグラフ法およびガスクロマトグラフ-質量分析法により定量した.

(1) ECD測定条件

スプリットレス法で測定, カラム: DB-1 0.53 µm × 30m, 膜厚0.30 µm (J&W製), 注入口温度: 200, カラム昇温条件: 100, 1分間保持 15 / minで200まで昇温, 10分間保持, 検出器温度: 250, キャリアーガス流量: He 6.12mL/min, メークアップガス: N₂ 60mL/min.

(2) GC-MS測定条件

スプリットレス法, SIMにより定量, イオン化電圧: 70eV, 測定質量: M/Z 181, 195, 225, 91, 105, カラム: HP-5MS 0.25 µm × 30m, 膜厚0.25 µm (Hewlett-Packard製), 注入口温度: 250, カラム昇温条件: 50, 1分間保持 15 / minで200まで昇温, 1分間保持, 検出器温度: 280, キャリアーガス流量: He

1.0mL/min.

4. 試料溶液の保存試験

試料溶液, を室温及び冷蔵に保存し, それぞれの濃度を経時的に測定した.

5. 希釈水及び添加試薬の検討

1. 試料の項(2)に示す各水中のホルムアルデヒド含量をそれぞれ測定し, 分析に与える影響を見た. また, 塩析の目的で使用する塩化ナトリウム(1. 試料の項(3))及びPFBOA誘導体化試薬(1. 試料の項(4))をそれぞれホルムアルデヒドの汚染が少なかったHPLC用蒸留水に規程量加え, 分析に与える影響を見た.

6. 分析法の検討

ホルムアルデヒドの濃度が0.01mg/Lになるよう調製した試料溶液を用いて, 上水試験法記載のガスクロマトグラフ法(ECD法)およびガスクロマトグラフ-質量分析法(GC-MS法)を比較した. さらに, GC-MS法について内部標準添加の有無が測定結果に与える影響を検討した.

結果及び考察

1. 保存試験

1ヶ月間の保存試験を行った結果, 図1に示すとおり, アンプルに密封した試料では, 室温中, 冷蔵庫中いずれも安定であった. しかし, ねじ口ガラス瓶で保存した試料は, 室温中で経時的にホルムアルデヒド濃度の上昇が見られた. また冷蔵保存でも, わずかではあるが濃度の上昇が見られた. ホルムアルデヒドは非常に水に溶けやすいことから, 実験室内からの汚染が考えられる.

次に, 図2に試料の室温中での1週間のホルムアルデヒドの変動を示した. このことから試料は冷蔵保存し1週間以内に分析する必要があると考える.

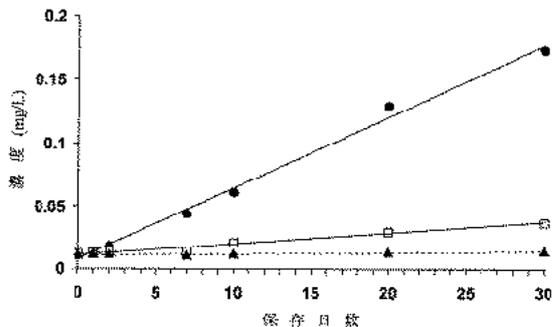


図1 ホルムアルデヒドの保存試験(30日間)

ガラス瓶 : 室温保存, : 冷蔵保存
アンプル : 室温保存
ホルムアルデヒド調製時の濃度: 0.01mg/L

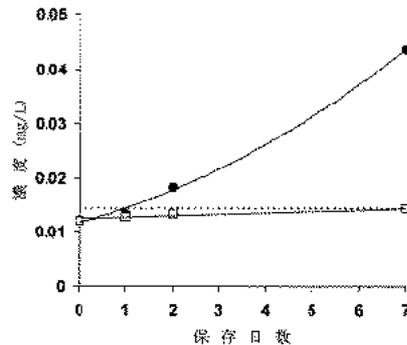


図2 ホルムアルデヒドの保存試験(1週間)

ガラス瓶 : 室温保存, : 冷蔵保存
グラフ中の破線は設定値(0.01mg/L) × 1.2の範囲

2. 希釈水及び添加試薬の影響

(1) 希釈水

ホルムアルデヒドは保存試験の結果からもわかるように非常に水に溶けやすいため、室内環境中からの汚染を受けやすい。上水試験法ではアルデヒド類のブランクが測定に影響をおよぼさない程度である事を確認した精製水あるいはミネラルウォーターを用いるよう記載されている[2]。そこで図3に示す各種の水(全て新品)についてホルムアルデヒドの含有量を調べた。その結果、図3に示すとおりイオン交換樹脂(IE水)、逆浸透膜を使用している超純水製造装置からは樹脂や膜の保存に使用されているホルムアルデヒドの溶出が疑われた。また、ミネラルウォーターでも高い濃度のホルムアルデヒドを含有するものがあった。今回検討した水ではHPLC用蒸留水および輸入品のミネラルウォーター2種が良好であった。

以上のことから、ミネラルウォーターであってもあらかじめ測定に影響をおよぼさない事を確認し、さらに、開封後直ちに使用する必要があると考える。

(2) 塩化ナトリウム

上水試験法記載の分析法では、試料水50mLに対し20gと大量の塩化ナトリウムを使用する。したがって、塩

化ナトリウムの汚染が測定値に大きな影響を与えることが予測される。そこで、図4に示す各種の塩化ナトリウム(全て新品)を、汚染の少なかったHPLC用蒸留水に添加しホルムアルデヒド含量を測定した。その結果、図4に示すとおり残留農薬分析用が最も良好であった。しかし、特級試薬については試薬メーカーによって汚染状況が異なっていた。

次に、上水試験法では塩化ナトリウムは300で2時間加熱した物を使用する事となっている[2]。そこで、汚染が見られた2社の製品について加熱処理を行った。その結果、汚染の高かったK社製の塩化ナトリウムでは若干ホルムアルデヒドの濃度は減少したが、汚染の低かったS社製では上昇が見られた。これは、加熱に使用した炉からの汚染が考えられる。

以上のことから塩化ナトリウムについても希釈水同様、あらかじめ測定に影響を及ぼさない事を確認し、さらに、開封後直ちに使用する必要があると考える。

(3) PFBOA誘導体化試薬

各社いずれからも、図5に示すとおりホルムアルデヒドが極微量検出されたが、これは、希釈水または塩化ナトリウムからの影響と考えられ、分析にはほとんど影響は無いと思われる。

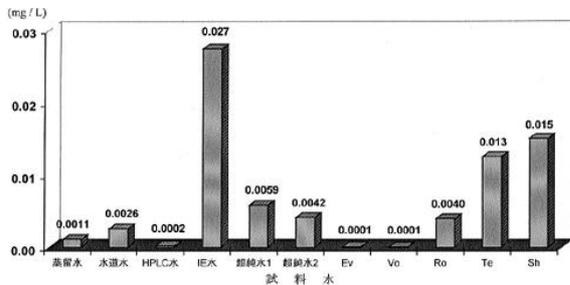


図3 希釈に使用した水のホルムアルデヒド含量

超純水1: PURIC-MXで製造。超純水2: 市販品
Ev, Vo, Ro, Te, Sh: 市販の清涼飲料水(ミネラルウォーター)
注) 塩析にはS社の塩化ナトリウム(特級試薬)を使用

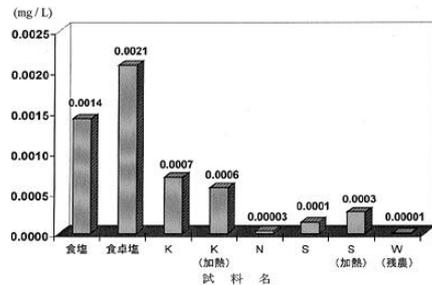


図4 塩析に使用する塩化ナトリウムのホルムアルデヒド含量

S社の蒸留水(HPLC用)を使用

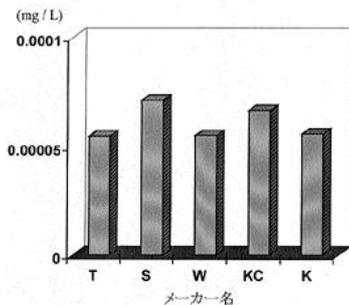


図5 反応試薬(ペンタフルオロベンジルヒドロキシアミン)のホルムアルデヒド含量

分析にはS社の蒸留水(HPLC用), S社の塩化ナトリウムを使用

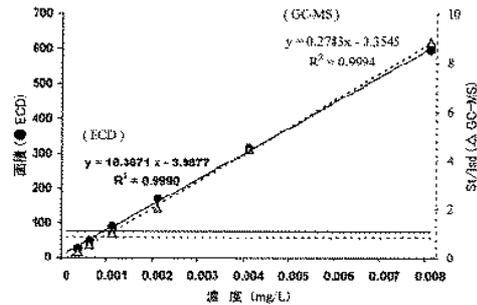


図6 ECD法及びGC-MS(内部標準法)による検量線

注) グラフ中の直線(ECD)及び破線(GC-MS)は使用したBL水の値

表1 分析法の違いによる検定結果

分析方法	GC-MS	GC-MS	GC-MS	ECD	GC-MS	ECD
データ数	10	10	10	10	10	10
平均値(mg/L)	0.0103	0.0107	0.0102	0.0109	0.0107	0.0109
標準偏差(mg/L)	3.8E-04	5.4E-04	3.8E-04	3.6E-04	5.4E-04	3.0E-04
変動係数	3.7	5.0	3.7	2.8	5.0	2.8
有意差(平均値)*	無		有		無	
有意差(分散)*	無		無		無	

*危険率5%

3. 分析法の検討

県内の水道事業体を対象にした外部精度管理を実施した際、GC-MS法がECD法に比べ若干バラツキが大きい結果となった。また、今回 GC-MS法で内部標準を使用した機関は1機関であるが、内部標準添加によるバラツキの改善は見られなかった。このバラツキの原因はGC-MSとECDの感度の差によるものとも考えられた。そこで、各分析法の感度を検量線を用いて比較した。その結果、図6に示すようにECD、GC-MS(内部標準法)いずれの方法も0.00025~0.008mg/Lの範囲で良好な直線を示し、感度に大きな差がないことがわかった。

次に、ホルムアルデヒドの濃度が0.01mg/Lの試料溶液を各分析法でそれぞれ10回繰り返し分析し、平均値の差(t-検体, 危険率5%)及び分散比の検定(F-検体, 危険率5%)を行った。その結果表1に示すとおり、GC-MS法とGC-MS内標法及びGC-MS内標法とECD法の間に平均値の差及び分散は見られなかった。しかし、GC-MS法とECD法の間で平均値の差に有意差が認められ、内標の添加が有効であることがあきらかになった。しかし、バラツキが生じる原因は不明であった。

そこで、GC-MS法における内部標準の添加による影響について、ホルムアルデヒドのピーク面積と内部標準

表2 ホルムアルデヒドと1-クロロデン(内標)のピーク面積の比較

	ホルムアルデヒド	1-クロロデン	内標比
平均	4168586	281632	14.84
標準偏差	106291.01	17284.79	0.79
変動係数(%)	2.55	6.14	5.34

n=5

として添加した1-クロロデンのピーク面積の変動係数を比較した。その結果、微量分析を実施する場合、表2に示すように内部標準の添加量が定量結果に大きな影響を与えていることが明らかになった。

まとめ

水に含まれるホルムアルデヒドの分析は環境中からの汚染を受けやすい。したがって、試料採取が速やかに分析するか、密封した状態で冷蔵保存し1週間以内に分析する必要がある。また、希釈水や試薬からの汚染を少なくするため、あらかじめ測定に影響を及ぼさない事を確認しさらに開封後直ちに使用する必要があると考える。

分析法については、微量分析をする場合内部標準の添加量が分析結果(バラツキ)に大きく影響することが明らかになった。

文 献

- [1] 寺内正裕, 桑山 勝, 井手吉範久, 上堀慎也: 広島県保健環境センター研究報告, 10, 39-42, 2002.
- [2] 日本水道協会: 上水試験法2000年版.