

ページ・トラップGC/MS法による揮発性有機化合物 及びかび臭物質の同時分析

西原伸江 藤原正方 小笠原光憲 金本 昭 大瀬戸光明 井上博雄

Simultaneous Determination of VOCs and Musty Odor Substances by PT-GC/MS

Nobue NISHIHARA, Masakata FUJIWARA, Mitsunori OGASAWARA,
Akira KANAMOTO, Mitsuaki OSETO, Hiroo INOUE

An analytical method for simultaneous determination of 11 volatile organic compounds and 2 musty odor substances (geosmin and 2-methylisborneol), standardized in drinking water quality criteria, was examined by purge and trap gas chromatography mass spectrometry (PT-GC/MS).

This determination method was applied to the analysis of real samples, and the clear sensitivity was observed at 1/10 of the criteria value. As the result the recoveries of 11 VOCs and 2 musty odor substances spiked to tap water ranged from ca. 89 to 102%, and the coefficient of variations showed below ca. 10%.

This simultaneous analysis was useful to effective determination of VOCs and musty odor substances in tap water.

Keywords : VOCs, Musty Odor Substances, PT-GC/MS

はじめに

平成16年4月1日から施行された水質基準に関する省令¹⁾では、水道水質基準として50項目が定められ、それら項目の検査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²⁾(以下告示法と略す)が規定されている。その中にはすでに一斉分析法が採用されている項目もあるが、個別分析をしなければならない項目も多く、検査の効率化の面で水質基準項目等の同時分析について検討がなされている³⁾。

従来からの基準項目である揮発性有機化合物(四塩化炭素, 1, 1-ジクロロエチレン, シス-1, 2-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, テトラクロロエチレン, トリクロロエチレン, ベンゼン, クロロホルム, ジブromクロロメタン, ブロモジクロロメタン及びブromホルム 以下VOCと略す)は、検査方法としてページ・トラップ ガスクロマトグラフ質量分析法(PT-GC/MS法)及びヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法(HS-GC/MS法)が採用されている。かび臭物質として新たに規定されたジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール(2-MIB)は、検査方法としてPT-GC/MS法、

HS-GC/MS法及び固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法が採用されている。VOCとかび臭物質には物性・基準値の濃度レベルや告示法での使用カラム等に違いがあるが、両者はPT-GC/MS法を検査方法としている。

今回、測定精度の向上を含め水道水検査の効率化を目的に、高感度測定可能なPT-GC/MS法によるVOC及びかび臭物質の同時分析を試みたのでその結果を報告する。

実験方法

1 装置

ページ・トラップ ガスクロマトグラフ質量分析計(PT-GC/MS)

ページ・トラップ濃縮導入装置はAQUA PT 5000J(ジーエルサイエンス株式会社)を、ガスクロマトグラフは6890N(Agilent社)を、質量分析計はJMS-K9(日本電子株式会社)を用いた。

2 測定条件

VOC及びかび臭物質の同時分析における測定条件を表1に示した。なお、試料の塩析は行わないため、原水藻体内のかび臭物質の測定については別途対応が必要である。定量は絶対検量線法を用いた。

3 試薬

VOCは和光純薬工業株式会社製23種揮発性有機化合物混合標準液（各1mg/ml）を、かび臭物質は同社製2-MIB・ジェオスミン混合標準液（各0.1mg/ml）を使用し、同社製トリハロメタン測定用メタノールで適宜希釈して、VOCは2.0mg/l・40mg/l、かび臭物質は0.02mg/l・0.1mg/lの標準原液を調製した。それぞれの標準原液を市販のミネラル水（VOC及びかび臭物質を含まない水）に混合し標準液を調製した。

なお、各項目の物理化学的性質及び水道水質基準等を表2に示した。

結果及び考察

1 PT-GC/MS測定条件

(1)PT前処理条件

トラップ管にはVOC及びかび臭物質の分析に共通して使用できると報告されている⁴⁾GLトラップ1を用いた。VOCとかび臭物質とでは表2に示すとおり測定濃度レベルに $10^2 \sim 10^3$ 違いがあるので、GC/MSで同時に測定可能な範囲の導入量となる試料量とパージ時間に設定した。

VOCの測定では水分除去のためPT濃縮導入装置のモイスチャーコントロールシステムを使用するが、かび臭物質が水分とともに除去される可能性があるため、同時分析ではこのシステムを用いずトラップ管のドライパージ機能により水分除去を行った。

表1 VOC及びかび臭物質の同時分析における測定条件

パージ・トラップ GLサイエンスAQUA PT 5000J			
トラップ管	GLトラップ1		
試料量	5ml	クライオフォーカス	なし 塩析 : なし
マウント温度	60℃	バルブ&トランスファー温度	150℃
ドライパージ時間	5min	パージ時間	15min パージ流量 : 45ml/min
デソープ時間	6min	デソープ温度	220℃
ベーク時間	15min	ベーク温度	230℃
ガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-K9/Agilent6890N			
使用カラム	GLサイエンス AQUATIC-2 60m*0.25mm (膜厚: 1.4 μm)		
キャリアガス制御	He 120kpa (定圧制御)		
昇温条件	35℃ (7min) → 5℃ /min → 200℃ (0min) → 10℃ /min → 260℃ (15min)		
測定モード	SCAN&SIM SCAN 07:00~39:00 m/z 40~300 450msec SIM 39:01~45:00 m/z 95,107,135 300msec 45:01~60:00 m/z 111,112,125 300msec		
イオン化エネルギー	70eV	イオン化電流	100 μA
イオン源温度	230℃	インターフェース温度	220℃

表2 同時分析対象項目の物理化学的性質及び水道法水質基準等

項目	物理化学的性質 ⁵⁾			水道法水質基準関係			
	分子式	分子量	沸点(℃)	基準	表示最小値*	検査方法(告示法)	
揮発性有機化合物	四塩化炭素	CCl ₄	153.82	76.5	0.002mg/l以下	0.0002mg/l	一斉分析法 PT-GC/MS法 HS-GC/MS法
	1, 1-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.95	31.5	0.02mg/l以下	0.002mg/l	
	シス-1, 2-ジクロロエチレン	C ₂ H ₂ Cl ₂	96.95	60.6	0.04mg/l以下	0.004mg/l	
	ジクロロメタン	CH ₂ Cl ₂	84.94	39.8	0.02mg/l以下	0.002mg/l	
	テトラクロロエチレン	C ₂ Cl ₄	165.85	121.2	0.01mg/l以下	0.0003mg/l	
	トリクロロエチレン	C ₂ HCl ₃	131.40	86.7	0.03mg/l以下	0.001mg/l	
	ベンゼン	C ₆ H ₆	78.11	80.1	0.01mg/l以下	0.001mg/l	
	クロロホルム	CHCl ₃	119.39	61.7	0.06mg/l以下	0.001mg/l	
	ジブロモクロロメタン	CHBr ₂ Cl	208.29	121.5	0.1mg/l以下	0.001mg/l	
	ブロモジクロロメタン	CHBrCl ₂	163.83	90.1	0.03mg/l以下	0.001mg/l	
ブロモホルム	CHBr ₃	252.75	149.6	0.09mg/l以下	0.001mg/l		
かび臭物質	ジェオスミン	C ₁₂ H ₂₂ O	182	254	0.00001mg/l以下 (0.00002mg/l以下**)	0.000001mg/l (0.000002mg/l**)	PT-GC/MS法 HS-GC/MS法 固相抽出 -GC/MS法
	2-メチルイソボルネオール	C ₁₁ H ₂₀ O	168	208	0.00001mg/l以下 (0.00002mg/l以下**)	0.000001mg/l (0.000002mg/l**)	

*当所において採用している表示最小値

**平成19年3月31日まで適用する暫定基準及び表示最小値

(2)GC/MS測定条件

VOCはGC について200℃までの昇温で分離測定可能であるが、表2に示すとおりかび臭物質は高沸点であるため、GCカラムには中極性で従来から揮発性有機化合物分析に用いられていた5%Diphenyl175%Dimethylpoly siloxaneの耐熱温度を260℃まで高めたAQUATIC 2を用いた。水分の影響をなくすため35℃で7分間保持させた後昇温プログラムを組んだ。

MSの測定モードにはSCANと選択イオン測定 (SIM) があり、通常、定性分析にSCAN、定量分析に高感度で選択性の高いSIMを使用する。両者の測定における感度はS/N比で約 10^2 の差があるとされている。また、今回

用いた質量分析計JMS-K9はSCAN・SIMを同じメソッドに設定可能な装置である。そこで表2に示すとおり測定濃度レベルに大きな違いのあるVOCとかび臭物質の同時測定を可能にするため、両者の測定感度差を考慮し測定モードにVOCはSCAN、かび臭物質はSIMを採用した。この条件で得られたTICクロマトグラムを図1に示した。VOCの標準液調製用に23種揮発性有機化合物混合標準液を使用しているため、基準項目以外の物質もモニターされている。このようにSCAN測定を行う時間には全てのスペクトルデータが得られるため、今回の条件を用いることで水質目標管理設定項目等他の物質の測定及び同定も可能となる。

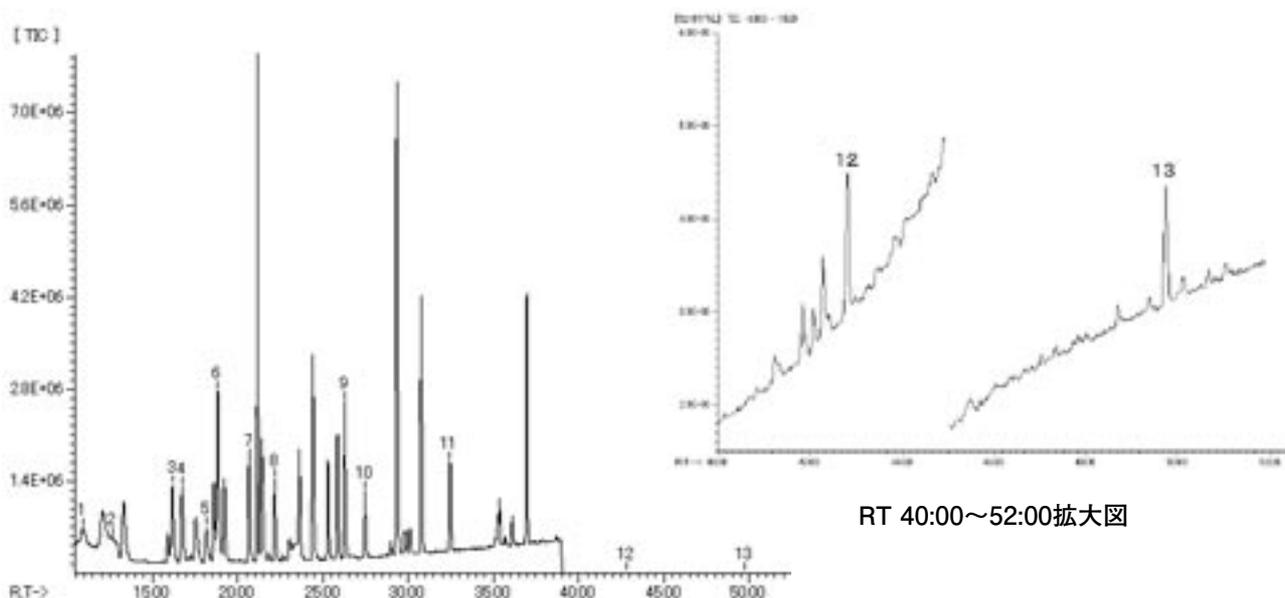


図1 同時分析におけるTICクロマトグラム (VOC1 μg/l,かび臭物質2ng/l)

- 1: 1-ジクロロエチレン, 2: ジクロロメタン, 3: シス-1, 2-ジクロロエチレン, 4: クロロホルム, 5: 四塩化炭素, 6: ベンゼン, 7: トリクロロエチレン, 8: ブロモジクロロメタン, 9: テトラクロロエチレン, 10: ジブromokロロメタン, 11: プロモホルム, 12: 2-メチルイソボルネオール, 13: ジェオスミン

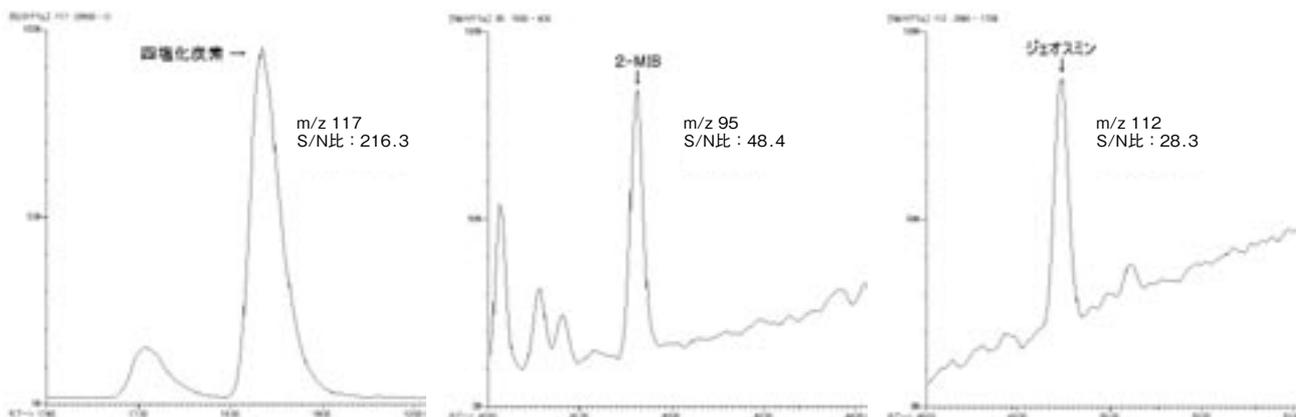


図2 四塩化炭素 (0.2μg/l) のマスククロマトグラム及びかび臭物質 (1ng/l) のSIMクロマトグラム

2 水道水質検査法における感度及び精度

(1)感 度

水道水質の検査法では原則として基準値の1/10の定量下限が得られる方法⁶⁾ でなければならない。VOCのうち基準値の最も低い四塩化炭素及びかび臭物質について、それぞれ基準値の1/10のクロマトグラムを図2に示した。VOC11項目及び低濃度を測定する必要があるかび臭物質についても基準値の1/10の濃度でS/N比28以上であり、塩析なしで良好な感度を得ることができた。このように塩化ナトリウムを使用せず低濃度まで測定できることはPT-GC/MS等機器の管理上も有効な分析法と思われる。

(2)精 度

水道水質の検査法では、基準値の1/10付近の測定において、有機化合物では変動係数が20%以内という測定精度が求められている⁶⁾。VOC 0.2 μg/l及びかび臭物質 1ng/lの5回連続測定の結果を、各成分の定量及び参照イオンとともに表3に示した。両者とも変動係数は10%以内であり再現性が確認でき、水道水質検査に求められている測定精度の条件を満足するものであった。

(3)検量線

VOC及びかび臭物質について、表1の測定条件で検量線を作成した。VOCのうち基準値の最も低い四塩化炭素、消毒副生成物として検出されることの多いクロロホルム及びかび臭物質の検量線を図3に示した。VOC11項目及びかび臭物質は、当所において測定に使用している濃度レベルで相関係数0.999以上の良好な直線関係を示した。

表3 同時分析における定量条件及び測定精度

項 目	定量イオン	参照イオン	変動係数 (%)	
揮発性有機化合物	四塩化炭素	117	119	9.6
	1,1-ジクロロエチレン	61	96	7.7
	シス-1,2-ジクロロエチレン	61	96	7.6
	ジクロロメタン	49	84	9.1
	テトラクロロエチレン	166	164	9.8
	トリクロロエチレン	95	130	9.7
	ベンゼン	78	77	7.5
	クロロホルム	85	47	8.5
	ジブロモクロロメタン	129	127	6.4
	ブロモジクロロメタン	83	85	6.9
	ブロモホルム	173	171	6.1
かび臭物質	ジェオスミン	112	111	3.5
	2-MIB	95	107	7.7

(n=5)

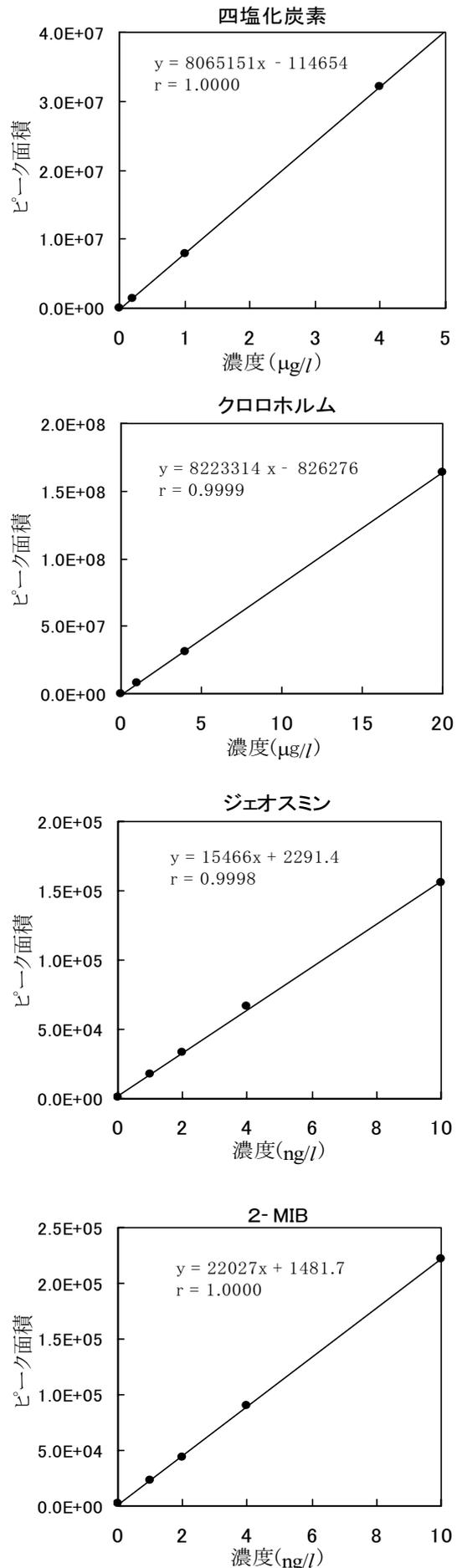


図3 VOC及びかび臭物質の検量線

3 添加回収試験

本法の実試料への適用を検討するため、脱塩素化した水道水にVOCは $0.2\mu\text{g/l}$ ・ $1\mu\text{g/l}$ 、かび臭物質は 1ng/l となるようにそれぞれ添加後回収率を測定した。なお、かび臭物質のモニタリングには定量及び参照イオンのみを使用した（各450msec）。その結果を表4に示した。VOC及びかび臭物質の回収率は89.0～102.3%、変動係数は2.0～10.1%と20%以内であり実試料の測定に適用可能であることが確認できた。

まとめ

水道水の水質基準項目であるVOC及びかび臭物質についてPT-GC/MS法による同時分析を行ったところ、次のことが明らかとなった。

- 1 VOC及びかび臭物質ともに塩析なしで基準値の1/10において十分な感度が得られ、また、基準値の1/10付近における変動係数は10%以内であった。
- 2 水道水への添加回収試験の結果、回収率は89.0～102.3%の範囲にあり、変動係数2.0～10.1%と良好な結果が得られ、実試料の測定に適用可能であることが確認できた。
- 3 同時分析をすることによってキャピラリーカラムの交換が不要となり、MSの運転管理が容易となる。個別分析よりも全体としての分析時間短縮が図られ、使用溶媒・器材等の削減、試料の少量化につながることを示唆された。

文 献

- 1) 水質基準に関する省令。平成15年厚生労働省令第101号、平成15年5月30日（平成16年4月1日施行）
- 2) 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年厚生労働省告示第261号、平成15年7月22日（平成16年4月1日施行）、一部改正平成17年3月30日（平成17年4月1日施行）

表4 水道水における添加回収試験結果

項 目	添加濃度	回収率 (%)	変動係数 (%)	
揮発性有機化合物	$0.2\mu\text{g/l}$	四塩化炭素	102.3	7.1
		1,1-ジクロロエチレン	96.6	2.5
		シス-1,2-ジクロロエチレン	93.8	6.9
		ジクロロメタン	89.8	8.7
		テトラクロロエチレン	89.0	10.1
		トリクロロエチレン	92.7	5.1
		ベンゼン	95.0	7.9
	$1\mu\text{g/l}$	クロロホルム*	96.7	7.6
		ジブromクロロメタン*	99.3	2.8
		ブromジクロロメタン*	100.2	7.0
かび臭物質	1ng/l	ブromホルム*	90.6	2.0
		ジェオスミン	95.8	2.4
		2-メチルイソボルネオール	99.6	2.4

*消毒副生成物

(n = 5)

- 3) 上尾一之ほか：第56回全国水道研究発表会講演集。594～595,596～597,604～605,（平成17年）
- 4) 今中努志ほか：第55回全国水道研究発表会講演集。658～659（平成16年）
- 5) 社団法人日本水道協会：上水試験方法及び解説編（2001）
- 6) 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
なお、本研究は衛生環境研究所特別研究として実施した。