

## Trap-HS/GC/MSを用いた水中生ぐさ臭物質の 分析法の検討

福田正幸 宮本紫織 香河典子 吉田紀美 大倉敏裕 四宮博人

Development of a method for the determination of fishy odour substances in water by Trap-headspace gas chromatography/mass spectrometry

Masayuki FUKUDA, Shiori MIYAMOTO, Noriko KAGAWA, Kimi YOSHIDA,  
Toshihiro OHKURA, Hiroto SHINOMIYA

Fishy odours through the production of unsaturated fatty acid derivatives in *Uroglena americana* lead to problems for drinking water. Two such products, unsaturated aldehydes 2,4-heptadienal and 2,4-decadienal, are known to cause fishy odours. In the present study, we have developed and tested a rapid and simple method for the determination of the two substances in water using trap-headspace gas chromatography/mass spectrometry (Trap-HS/GC/MS). Gas composition that was generated by heating samples in HS and collected in a trap tube was measured. The calibration curves for 2,4-heptadienal and 2,4-decadienal were linear within a range of concentrations tested (20~100 ng/L); sample detection limits of both substances were 20 ng/L. Spike-and-recovery analyses revealed that the recovery rates of the substances from dam-water and tap-water samples were more than 80%, and that the coefficients of variations were all less than 10%. These results suggested that the method described in this study is useful for the brief and quick measurement of these substances causing fishy odours.

Keywords : Fishy odour, Trap-headspace gas chromatography, 2,4-Heptadienal, 2,4-Decadienal

### はじめに

水道水における「におい」の規制については、水道法第4条に基づき、官能検査による臭気及び異臭物質(ジェオスミン、2-メチルイソボルネオール)等の水質基準が設定されている<sup>1)</sup>。

一方、その他の生ぐさ臭原因物質として、2,4-ヘプタジエナール及び2,4-デカジエナールが知られており、辻村は、琵琶湖において植物プランクトン *Uroglena americana*によりこれらの異臭物質が産生され、水道浄水過程で除去しきれず、水道水に「生ぐさ臭」が生ずる事

例について報告している<sup>2)</sup>。しかし、これらの物質は、水道法において水質基準項目等に規定されておらず、その分析法についても、ヘッドスペース(HS)/GC/MS及びパージ・トラップ/GC/MS等による報告例はあるものの<sup>3)</sup>、住民等からの水道水の異臭苦情に対応するためには、より迅速かつ簡便な分析法が望まれる。

今回、従来のヘッドスペースシステムに揮発性成分濃縮効果を持つトラップ管を組み合わせた Trap-HS/GC/MSを用いた、迅速かつ簡便な水中生ぐさ臭原因物質の分析法を検討したので報告する。

表1 分析対象物質一覧

物質名	構造式	におい閾値 (ng/L)	定量イオン ( <i>m/z</i> )	参照イオン ( <i>m/z</i> )
2,4-ヘプタジエナル (HD)		1000~5000	81	95, 110
2,4-デカジエナル (DD)		40~80	81	95, 152
<i>p</i> -プロモフルオロベンゼン (内部標準物質)	—	—	174	95, 176

## 材料と方法

### 1 分析対象物質

今回対象とするのは、2,4-ヘプタジエナル(HD)及び2,4-デカジエナル(DD)の2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。

2,4-ヘプタジエナル及び2,4-デカジエナルは化学用(和光純薬工業(株))を、*p*-プロモフルオロベンゼン標準液は水質試験用(メタノール溶液, 1000 mg/L, 和光純薬工業(株))を、希釈に用いるメタノールはLC/MS用(和光純薬工業(株))を用いた。

標準液は、2,4-ヘプタジエナル及び2,4-デカジエナルをメタノールで0.1 mg/Lに調製した。

内部標準液は*p*-プロモフルオロベンゼン標準液を、メタノールで0.1 mg/Lに調製した。

### 3 装置

#### Trap-HS/GC/MS

Trap-HSは12301HSA(日本電子(株)), GCは7890A(Agilent), 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10 mlを20 mlガラスバイアルにとり、内部標準液を5 µl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

#### 【Trap-HS】

サンプル加熱温度: 90°C

サンプル加熱攪拌時間: 15 min

バルブブロック, トランスファー温度: 130°C

抽出回数: 5回 トラップデソープ温度: 220°C

#### 【GC】

カラム: AQUATIC (60 m × 0.32 mm, 膜厚1.4 µm)

昇温条件: 100°C (0 min) → 5°C/min

→ 200°C (3 min)

キャリアガス: He 3 ml/min (定速制御)

#### 【MS】

イオン化電流: 200 µA イオン化エネルギー: 70 eV

イオン源温度: 200°C インターフェース温度: 200°C

測定モード: SIM

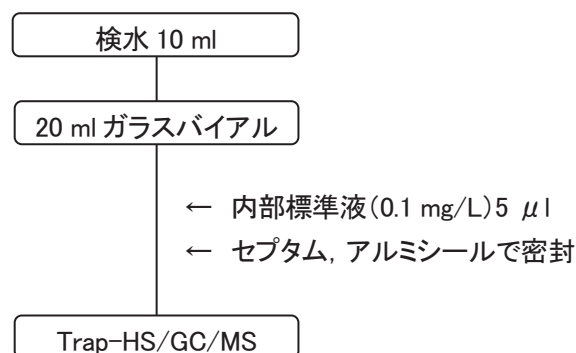


図1 分析フロー図

## 結果及び考察

### 1 測定条件の検討

測定条件を最適化するため、Trap-HSにおけるサンプル加熱温度、サンプル加熱攪拌時間、バルブブロック・トランスファー温度及び抽出回数の検討を行った。

表2の条件のうち、サンプル加熱温度について、50℃、60℃、70℃、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、両物質とも、サンプル加熱温度の上昇とともに強度が高くなる傾向を示したことから、サンプル加熱温度は90℃に設定した。

次に、表2の測定条件のうち、サンプル加熱攪拌時間について、5分、8分、12分、15分、20分及び30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、両物質とも20分で最も高い強度を示したが、15分においてもほぼ同じ強度を示したことから、加熱攪拌時間については、15分に設定した。

次に、表2の測定条件のうち、バルブブロック及びトランスファー温度について、100℃、110℃、120℃、130℃及び140℃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、各温度中最も高い強度を1とした強度比を図4に示す。その結果、HDは120℃、DDは130℃で最も高い強度を示したが、HDについては130℃においても120℃とほぼ同じ強度を示したことから、バルブブロック及びトランスファー温度については、130℃に設定した。

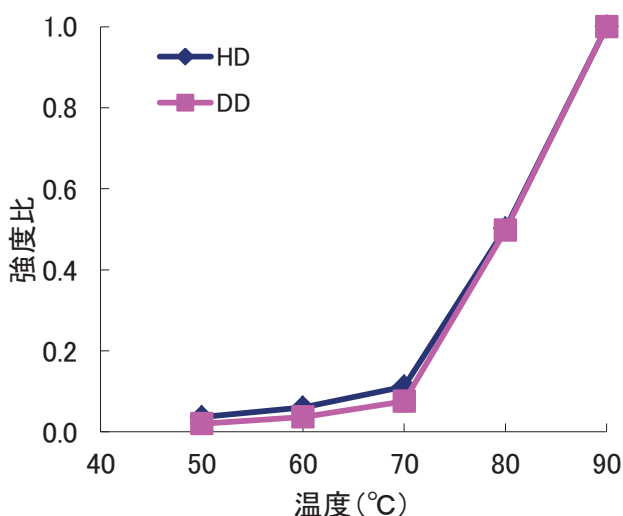


図2 サンプル加熱温度と強度比

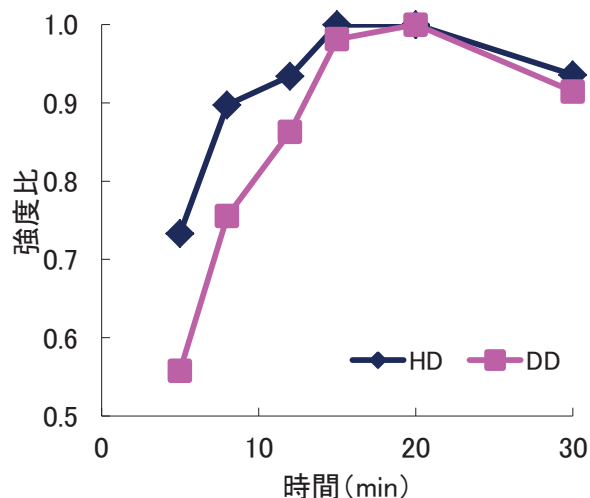


図3 サンプル加熱攪拌時間と強度比

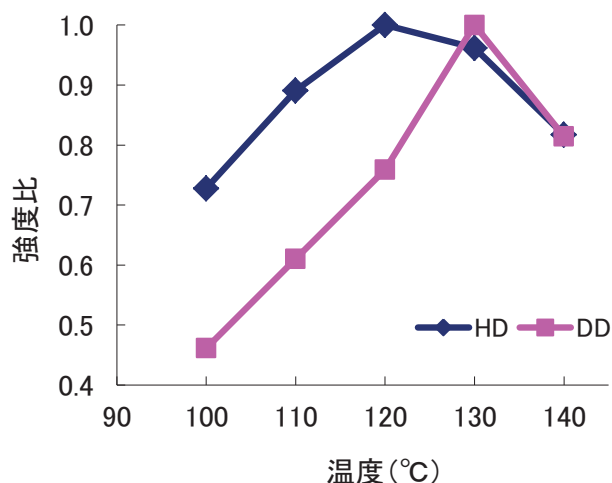


図4 バルブブロック, トランスファー温度と強度比

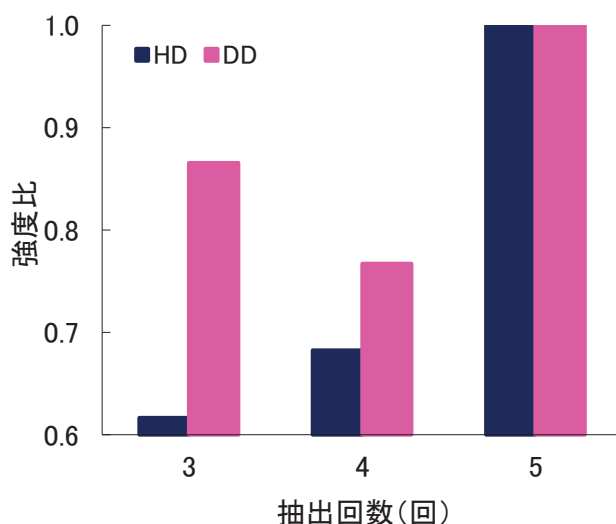


図5 抽出回数と強度比

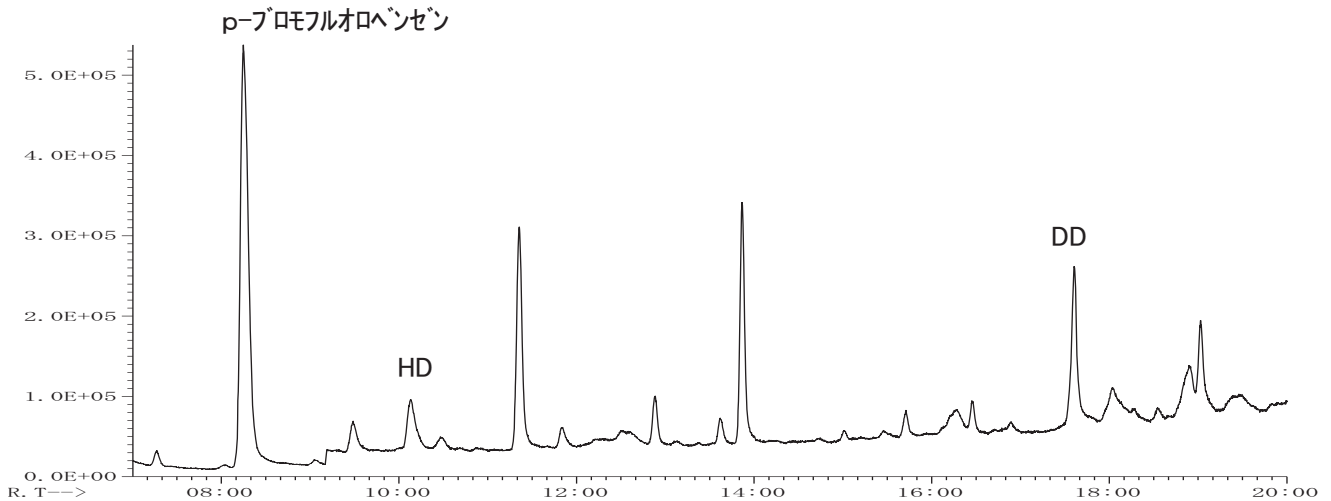


図6 対象物質のTICクロマトグラム(100 ng/L)

次に、表2の測定条件のうち、抽出回数について、3回、4回及び5回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、各回数中最も高い強度を1とした強度比を図5に示す。その結果、両物質とも5回で最も高い強度を示したことから、抽出回数については、5回に設定した。

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2物質いずれのピークも検出し、良好な分離が得られた(図6)。

## 2 定量下限値及び検量線

Furtulaらによると、HD及びDDのにおい閾値はそれぞれ1000 ng/L及び40 ng/Lであるとの報告がある<sup>3)</sup>。このため、におい閾値として低値であるDDの1/2である20 ng/Lを定量下限値とした。そこで、20~100 ng/Lの範囲で混合標準液を作成し検量線の直線性について検討したところ、相関係数0.9998以上の良好な直線性を示した(表3, 図7)。

また、試験の再現性を確認するため、20 ng/Lにおいて5回連続測定を行ったところ、変動係数がいずれも2%未満であり、水質管理目標設定項目の検査方法に基づく有機物の変動係数の目安(20%以下)を下回る良好な結果であった。

## 3 添加回収試験

松山市内のダム水及び当所で使用している水道水に、標準液を50 ng/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4に示す。

ダム水においては、回収率がHDで81.2%、DDで92.2%、変動係数がHDで8.18%、DDで3.02%であり、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン<sup>4)</sup>に示された目安(回収率70~120%、変動係数10%未満)の範囲内となっており、いずれの物質においても良好な結果が得ら

表3 定量下限値等

物質名	定量下限 (ng/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 (ng/L)	相関係数
HD	20	0.256	1.20	20-100	0.9998
DD	20	0.399	1.86	20-100	0.9999

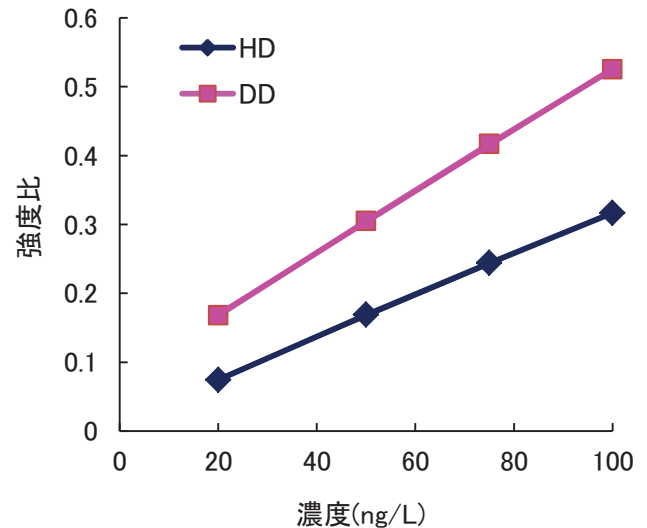


図7 検量線

表4 添加回収試験

物質名	ダム水		水道水	
	回収率 (%)	変動係数 (%)	回収率 (%)	変動係数 (%)
HD	81.2	8.18	102.4	1.41
DD	92.2	3.02	80.2	3.29

れた。

また、水道水においても、回収率がHDで102.4%、DDで80.2%、変動係数がHDで1.41%、DDで3.29%であり、ダム水と同様、いずれの物質においても良好な結果であった。

これらのことから、本法は、検体の前処理に時間を要しないこと及び20 ng/Lまでの定量が可能であることから、今後、水道水の異臭苦情が住民等から寄せられた場合の迅速検査法として有用であると考ええる。

#### まとめ

1 今回、従来のヘッドスペースシステムに揮発性成分濃縮効果を持つトラップ管を組み合わせたTrap-HS/GC/MSを用いた、迅速かつ簡便な水中生ぐさ臭原因物質の分析法を検討した。

2 分析対象2物質いずれにおいても、におい閾値以下の定量が可能であり、検量線も良好な直線性を示した。

3 ダム水及び水道水を用いて添加回収試験を実施したところ、両物質において回収率が80%以上であり、変動係数も全て10%未満と良好な結果を示した。

4 今回の検討で、水中生ぐさ臭原因物質について本法による分析が可能となり、水道水の異臭苦情が住民等から寄せられた場合の迅速検査法として有用であると考ええる。

#### 文献

- 1) 厚生労働省健康局:水質基準に関する省令, 厚生労働省令第101号, 平成15年5月30日
- 2) 辻村茂男:琵琶湖研究所所報, 22, 179-185(2005)
- 3) Furtula V. et al:Water Qual. Res. J. Canada, 39(3), 213-222(2004)
- 4) 厚生労働省健康局水道課長:水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 健水発0906第4号, 平成24年9月6日