

パージ・トラップGC/MS等水道法告示3法による 水中かび臭物質分析法の妥当性評価

越智雄基 田坂由里 宮本紫織 吉田紀美 西原伸江 大倉敏裕

Validity evaluation for analytical methods for determination of musty odor substance in water by purge&trap gas chromatography mass spectrometry and other two methods shown in Notification of Water Supply Act

Yuuki OCHI, Yuri TASAKA, Shiori MIYAMOTO, Kimi YOSHIDA,
Nobue NISHIHARA, Toshihiro OHKURA

Geosmin and 2-methylisoborneol (2-MIB) are known as a musty odor substance, and rank as tap water quality standard item. Notification law shows that purge&trap gas chromatography mass spectrometry (PT/GC/MS), headspace gas chromatography mass spectrometry (HS/GC/MS), and solid-phase extraction gas chromatography mass spectrometry (SPE/GC/MS) are the analytical methods for determination of musty odor substance, and these methods are made possible for microanalysis by passing through the concentration process. In the beginning, we have carried out the validity evaluation using tap water and river water by the above three methods. In the result, accuracy, repeatability and intermediate precision satisfied the requirement. This result suggested that we can analyze the musty odor substance by the three methods. We also analyzed geosmin sample prepared in 9.0 ng/L used for accuracy control carried out in Ehime Prefecture in 2014. In the result, the averages of quantitative value were 8.90~9.38 ng/L, and the coefficients of variations were all less than 10%.

Keywords : geosmin, 2-methylisoborneol, purge&trap gas chromatography, headspace gas chromatography, solid-phase extraction gas chromatography

はじめに

かび臭物質として知られるジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール(2-MIB)は、水道における異臭の観点から水道水質基準項目に位置付けられている¹⁾。これらの物質は、極微量で人が不快と感じる臭いを放つことから、微量分析を行う必要がある。告示²⁾で指定されているかび臭物質の検査方法には、パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法(PT/GC/MS)、ヘッドスペースーガスクロマトグラフー質量分析法(HS/GC/MS)及び固相抽出ーガスクロマトグラフー質量分析法(SPE/GC/MS)等があり、前

処理方法が異なるが濃縮過程を経て微量分析を可能としている。

そこで今回、ジェオスミン及び2-MIBについて、上記3法で水道水及びその原水である河川水への添加回収試験を行い、当所におけるかび臭物質分析法の妥当性を評価した。また、愛媛県では、水質検査精度の向上を図ることを目的として県内の水道水質検査機関等を対象に外部精度管理調査を実施しており、平成26年度は「ジェオスミン」について調査を実施した。そこで、ジェオスミンを含有する精度管理試料を上記3法により測定したので報告する。

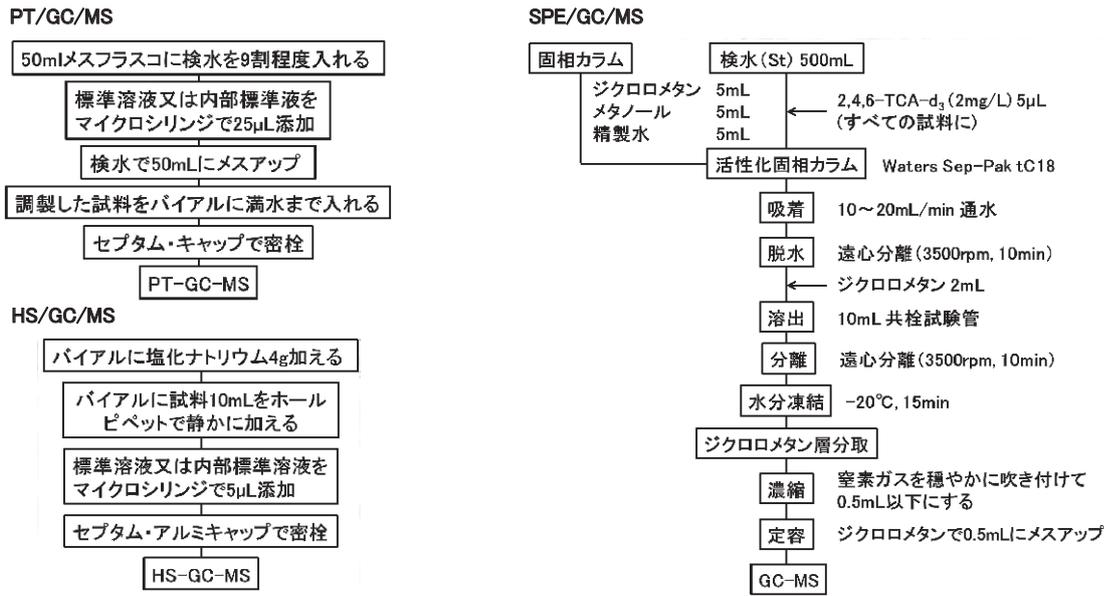


図1 試料溶液の調製方法

表1 装置及び測定条件

材料と方法

1 試料

妥当性評価にあたり、かび臭物質標準溶液を添加する試料水として当所の蛇口から採取した水道水及び石手川上流より採取した河川水を使用した。かび臭物質の添加濃度は、ジェオスミン及び2-MIBの水道水質基準の10分の1である1.0ng/Lとした。

精度管理試料は、精製水でジェオスミン濃度が9.0ng/Lとなるように調製されたものを用いた。

2 試薬

ジェオスミン及び2-MIBは水質試験用(メタノール溶液、各0.1mg/mL、和光純薬工業(株))を、2,4,6-トリクロロアニソール-d₃ (2,4,6-TCA-d₃)は残留農薬試験用(林純薬工業(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。標準液は、ジェオスミン及び2-MIBをメタノールで1mg/Lに調製した。内部標準液は、2,4,6-TCA-d₃をメタノールで0.4mg/L及び0.04mg/Lに調製した。

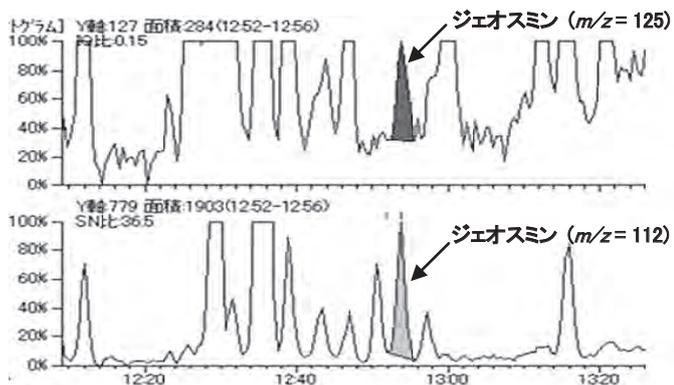
3 装置及び測定条件

各手法の装置及び測定条件を表1に示す。

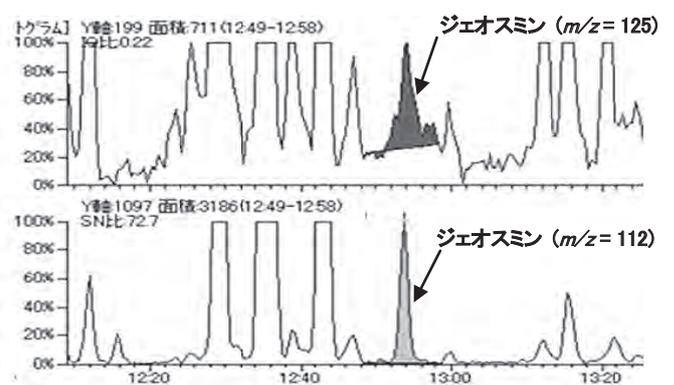
4 試料溶液の調製

妥当性評価及び精度管理試料の測定における試料溶液の調製方法を図1に示す。

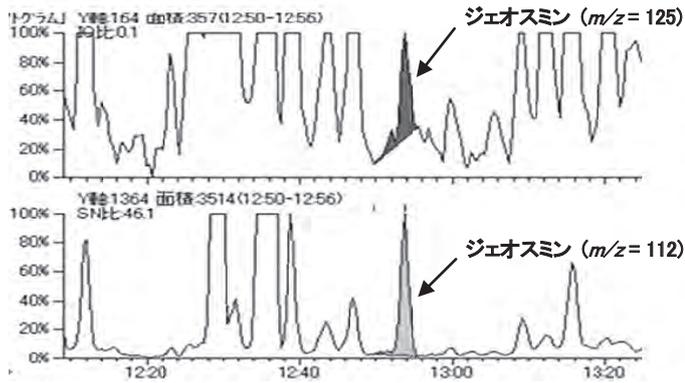
PT/GC/MS			
【PT:AQUA PT 5000J(ジーエルサイエンス(株))】			
試料量	:25mL	マウント温度	:60 $^{\circ}$ C
バルブ&トランスファー温度	:150 $^{\circ}$ C	デゾーブ時間	:6min
パージ時間	:15min	デゾーブ温度	:230 $^{\circ}$ C
パージ流量	:45mL/min	バイク時間	:15min
ドライパージ時間	:3min	バイク温度	:230 $^{\circ}$ C
【GC:6890N(アジレント・テクノロジー(株))】			
カラム	:GL Sciences InertCap1 (30m \times 0.32mm, 0.4 μ m)		
昇温条件	:40 $^{\circ}$ C (6min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 90 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 160 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (0min)		
【MS:JMS-K9(日本電子(株))】			
イオン化電流	:100 μ A	イオン化エネルギー	:70eV
イオン源温度	:200 $^{\circ}$ C	インターフェース温度	:220 $^{\circ}$ C
HS/GC/MS			
【HS:12301HSA(日本電子(株))】			
試料量	:10mL	バルブブロック温度	:200 $^{\circ}$ C
トラップ管	:GLtrap1	サンプル加熱温度	:90 $^{\circ}$ C
トランスファー温度	:200 $^{\circ}$ C	サンプル攪拌時間	:30min
【GC:7890A アジレント・テクノロジー(株)】			
カラム	:GL Sciences InertCap1 (30m \times 0.25mm, 0.4 μ m)		
昇温条件	:40 $^{\circ}$ C (3min) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 150 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (5min)		
【MS:JMS-Q1000GC(日本電子(株))】			
イオン化電流	:200 μ A	イオン化エネルギー	:70eV
イオン源温度	:280 $^{\circ}$ C	インターフェース温度	:280 $^{\circ}$ C
SPE/GC/MS			
【GC:6890N(アジレント・テクノロジー(株))】			
カラム	:Agilent Technologies DB-5MS (30m \times 0.25mm, 0.4 μ m)		
昇温条件	:40 $^{\circ}$ C (1min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 180 $^{\circ}$ C (0min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (4min)		
注入口温度	:200 $^{\circ}$ C		
【MS:JMS-K9(日本電子(株))】			
イオン化電流	:100 μ A	イオン化エネルギー	:70eV
イオン源温度	:280 $^{\circ}$ C	インターフェース温度	:280 $^{\circ}$ C



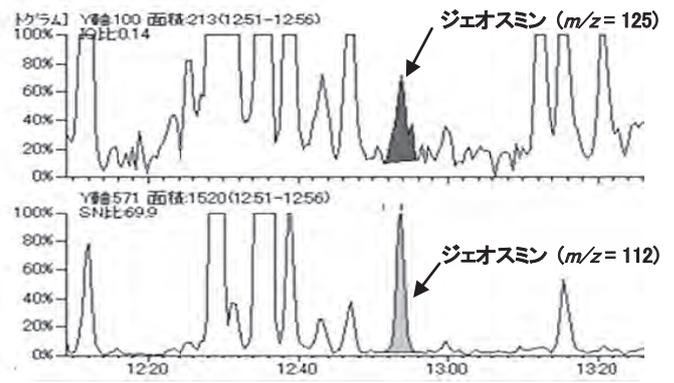
窒素吹き付けによる乾燥(60分)



吸引乾燥(30分)

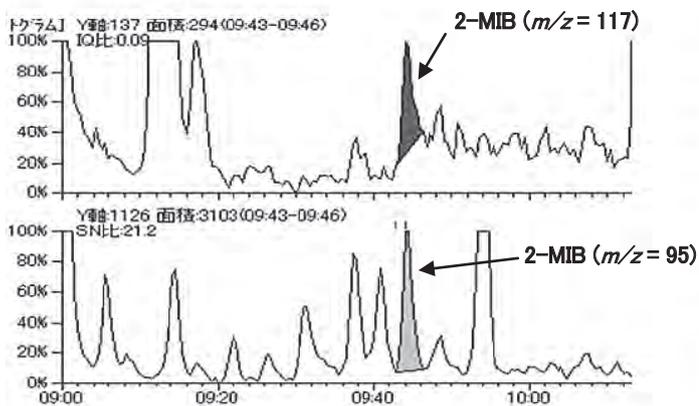


脱水カラムによる乾燥

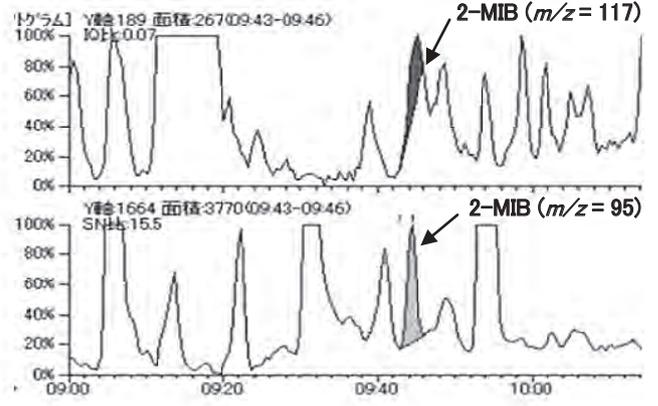


冷凍処理(-20°C・15分)

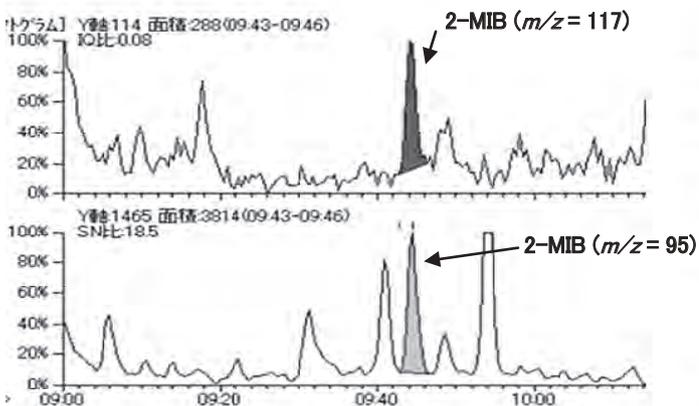
図2 ジェオスミン (1.0ng/L)のクロマトグラム (SPE/GC/MS)



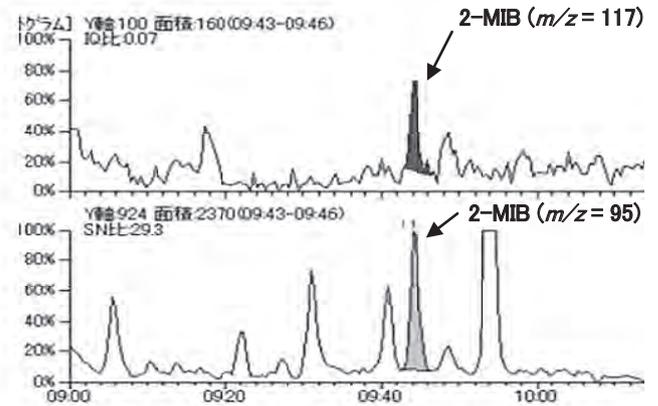
窒素吹き付けによる乾燥(60分)



吸引乾燥(30分)



脱水カラムによる乾燥



冷凍処理(-20°C・15分)

図3 2-MIB (1.0ng/L)のクロマトグラム (SPE/GC/MS)

表2 定量下限値等

物質名	定量下限 (ng/L)	PT/GC/MS			HS/GC/MS			SPE/GC/MS		
		定量下限における 5回測定結果		検量線	定量下限における 5回測定結果		検量線	定量下限における 5回測定結果		検量線
		変動係数(%)	範囲 (ng/L)	r ²	変動係数(%)	範囲 (ng/L)	r ²	変動係数(%)	範囲 (ng/L)	r ²
ジェオスミン	1.0	10.5	1.0-10	0.999	2.9	1.0-10	0.999	19.3	1.0-10	0.981
2-MIB	1.0	3.6	1.0-10	0.999	6.4	1.0-10	0.999	18.0	1.0-10	0.998

表3 妥当性評価結果

水道水	PT/GC/MS		HS/GC/MS		SPE/GC/MS		目標
	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB	
真度(%)	107.6	112.2	100.2	82.2	104.7	111.7	70-120
併行精度(%)	7.9	5.2	9.2	12.4	13.9	9.0	<25
室内精度(%)	11.2	7.2	13.4	17.3	15.7	13.6	<30

河川水	PT/GC/MS		HS/GC/MS		SPE/GC/MS		目標
	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB	ジェオスミン	2-MIB	
真度(%)	98.5	110.1	104.6	108.1	88.2	117.6	70-120
併行精度(%)	3.2	3.6	3.8	4.9	11.0	6.8	<25
室内精度(%)	6.8	7.8	11.6	11.6	29.1	25.8	<30

結果及び考察

1 SPE/GC/MSにおける前処理方法の検討

SPE/GC/MSでは、告示²⁾で指定されている遠心分離による固相カラムの乾燥のみでは測定を妨害する水分が除去しきれなかった。渡辺の報告³⁾では、ジクロロメタンによる溶出液を冷凍処理することで水分を凍結させ、ジクロロメタンと水分を分離する操作を行っている。そこで、固相カラムの水分を除去する方法として、60分間の窒素吹き付け、30分間の吸引、脱水カラムの使用、-20℃・15分間の冷凍処理の4方法について検討した。分析結果で得られたクロマトグラムを図2及び図3に示す。

ジェオスミンの場合、定量イオン(m/z=112)において、窒素吹き付けを行うとジェオスミンピークの両端に妨害ピークが現れたが、その他の乾燥方法では目的のピークと妨害ピークを分離することが可能であった。

2-MIBの場合、定量イオン(m/z=95)において、窒素吹き付けと吸引乾燥では目的のピークの周囲に妨害ピークが出現し、定量に影響を及ぼす可能性があったが、脱水カラムの使用と冷凍処理では、妨害ピークが抑えられており、1.0ng/Lの定量が可能であった。

以上の結果より、固相カラムの水分を除去する方法として、脱水カラムの使用もしくは冷凍処理が適当と考えられたが、脱水カラムの場合、コンディショニングや溶出等で

ジクロロメタンの使用量が増えることから、人体及び環境への負荷等を考慮し、冷凍処理を採用した。

2 検量線及び定量下限値

水質基準項目の検査方法における定量下限は、原則として基準値の10分の1でなければならない⁴⁾。そこで、1.0~10ng/Lの範囲でかび臭物質標準液を調製し、検量線の直線性について検討した。その結果、決定係数(r²)はPT/GC/MS及びHS/GC/MSで0.999以上の直線性を示した。

また、試験の再現性を確認するため、1.0ng/Lにおいて5回連続測定を行ったところ、変動係数はいずれも確保すべき精度⁴⁾である20%以下であり、良好な結果であった(表2)。

3 妥当性評価結果

妥当性評価にあたり、かび臭物質の添加濃度を1.0ng/Lとし、5回の併行測定により真度及び併行精度を、また、2併行で5日間の測定により室内精度を算出した。妥当性評価の結果を表3に示す。いずれの手法でも真度、併行精度及び室内精度は目標⁵⁾を満たした。当所では、通常かび臭物質の分析はPT/GC/MSにより実施しているが、当該機器に不具合が生じた場合はHS/GC/MSまたはSPE/GC/MSで対応可能となった。

4 精度管理試料の測定

表4 精度管理試料の5回測定結果

	定量値 (ng/L)		
	PT/GC/MS	HS/GC/MS	SPE/GC/MS
1回目	8.64	8.45	10.5
2回目	9.44	8.98	9.39
3回目	9.32	8.65	8.74
4回目	9.62	9.38	9.32
5回目	9.70	9.05	8.97
平均値	9.34	8.90	9.38
真度(%)	103.8	98.9	104.3
変動係数(%) (併行精度(%))	4.6	4.0	7.2

表5 精度管理試料の再測定結果

	定量値 (ng/L)		
	PT/GC/MS	HS/GC/MS	SPE/GC/MS
1回目	8.92	8.99	10.3
2回目	9.50	9.39	9.39
3回目	9.56	9.38	9.81
4回目	9.11	9.28	8.13
5回目	9.30	10.3	8.96
平均値	9.28	9.47	9.32
真度(%)	103.1	105.2	103.5
変動係数(%) (併行精度(%))	2.8	5.2	8.9

(1) 精度管理試料の測定結果

精度管理に使用した添加試料(ジェオスミン9.0ng/L)について、PT/GC/MS、HS/GC/MS及びSPE/GC/MSで5回の併行測定を行った。各手法におけるジェオスミンの定量値の平均値及び変動係数は、妥当性評価ガイドラインが示す添加濃度の基準値等に対する割合が1/10超1倍以下となる場合の真度及び併行精度の目標(真度:70~120%、併行精度:15%未満)⁵⁾を満たし、良好な結果であった(表4)。

(2) 精度管理試料の再測定

3法のうち、PT/GC/MSでは、高濃度試料の連続測定後には、定量値の上昇がみられた。この原因として、試料が通過する機器のラインに測定物質が残留するためと考えられた(メモリー効果)。

そこで、ラインの洗浄効果を確認するため、ジェオスミン標準溶液10ng/Lの直後にブランク試料を3本測定した結

果、1本目で1.4ng/L、2本目で0.2ng/L相当のピークが検出されたが、3本目では0.03ng/L相当であった。高濃度試料を測定する際は、ラインの洗浄を数回行い、妨害ピークがないことを確認することが必須である。

メモリー効果を低減させるため、PT/GC/MSでは、試料間にブランク試料を2本挟み、ラインの洗浄を行った後、再度、精度管理試料の測定を3法で同日に実施した。その結果、PT/GC/MSにおけるジェオスミンの定量値の上昇は改善され、各手法におけるジェオスミンの定量値の平均値及び変動係数は、妥当性評価ガイドラインが示す真度及び併行精度の目標を満たし、良好な結果であった(表5)。

まとめ

1 かび臭物質標準溶液を添加した水道水及び河川水を用いてPT/GC/MS、HS/GC/MS及びSPE/GC/MSについて妥当性評価を実施した結果、いずれにおいても真度、併行精度及び室内精度は妥当性評価ガイドラインにおける目標を満たし、すべて妥当性が確認された。

2 上記3法によりジェオスミンを含有する精度管理試料を測定した結果、各手法におけるジェオスミンの定量値は、妥当性評価ガイドラインが示す真度及び併行精度の目標を満たし、良好な結果であった。

以上の結果から、当所でかび臭物質を分析する場合はPT/GC/MS、HS/GC/MSまたはSPE/GC/MSで対応可能である。

文献

- 1) 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) 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
- 3) 渡辺貞夫: 神奈川県衛生研究所研究報告, 34, 1-5(2004)
- 4) 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
- 5) 厚生労働省健康局: 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1号, 平成24年9月6日