

HPLC 及び LC/MS/MS による水道水中のホルムアルデヒドの分析

Analysis of Formaldehyde in tap water by HPLC and LC/MS/MS methods

水道水中のホルムアルデヒドの検査方法は、厚生労働省告示第 261 号別表第 19 により、“溶媒抽出—誘導体化—ガスクロマトグラフ—質量分析法”が定められています。しかし、この方法は、誘導体化試薬（ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン）との反応時間が 2 時間と長いため、より簡便な方法による検討が行われてきました。2016 年 4 月の厚生労働省告示第 150 号により、別表第 19 の 2 及び第 19 の 3 として、それぞれ、“誘導体化—高速液体クロマトグラフ法”、“誘導体化—液体クロマトグラフ—質量分析法”が追加されました。これらは、誘導体化試薬として、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (2,4-DNPH) を用いています。

本報では、追加法に準拠した方法を用いた水道水中のホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの同時分析例を紹介いたします。なお、水道水中のホルムアルデヒドの基準値は、0.08 mg/L と定められています。

分析条件を表 1 に示します。分析カラムには、TSKgel ODS-120H を使用し、水とアセトニトリルの混合溶媒により分離しました。検出には、紫外可視吸光度検出器と質量分析計を用いました。

図 1 に、水道水試料の前処理法を示します。脱塩素処理剤として塩化アンモニウムを使用してい

ます。汎用されているアスコルビン酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムは、DNPH 誘導体化反応に影響を及ぼすことが報告されており、チオ硫酸ナトリウムは、硫黄が生成することから EPA Method 554 において現在使用が推奨されていません。

図 2 に、紫外可視吸光度検出器を用いて各分析種の標準物質を添加した水道水を測定したクロマトグラムを示します。添加濃度は、基準値及びその 1/10 である 0.08 mg/L、0.008 mg/L としました。また、図 3 に、質量分析計を検出器として、水道水及び 0.008 mg/L の濃度に標準物質を添加した水道水を測定したクロマトグラムを示します。質量分析計を検出器とした場合、過剰の DNPH が溶出した後の 5 分以降の溶出液を検出器に導入しました。

表 2 及び表 3 に、各検出法による検量線の濃度範囲、再現性及び水道水（添加試料）を測定した場合の回収率と再現性を示します。いずれの分析種も、0.005～0.1 mg/L の濃度範囲において、 $r^2 = 0.998$ 以上の相関係数を有する直線性が得られました。基準値及びその 1/10 濃度を添加した水道水を試料とした場合、回収率は 95～103 %、変動係数 (RSD, $n = 5$) も 3.0 % 以下と良好な結果が得られました。

表 1 分析条件

Column : TSKgel ODS-120H (2.0 mm I.D. × 150 mm, 1.9 µm)	
Eluent : CH ₃ CN/H ₂ O = 50 / 50	
Flow rate : 0.2 mL/min	
Column temp. : 40 °C	
Injection volume : 10 µL	
Detection : UV 360 nm	
Instrument : TripleTOF 5600+ (SCIEX)	
Ionization : ESI	
Polarity : Negative	
Temperature : 500 °C	
m/z : Formaldehyde-DNPH	209/151
Acetaldehyde-DNPH	223/163

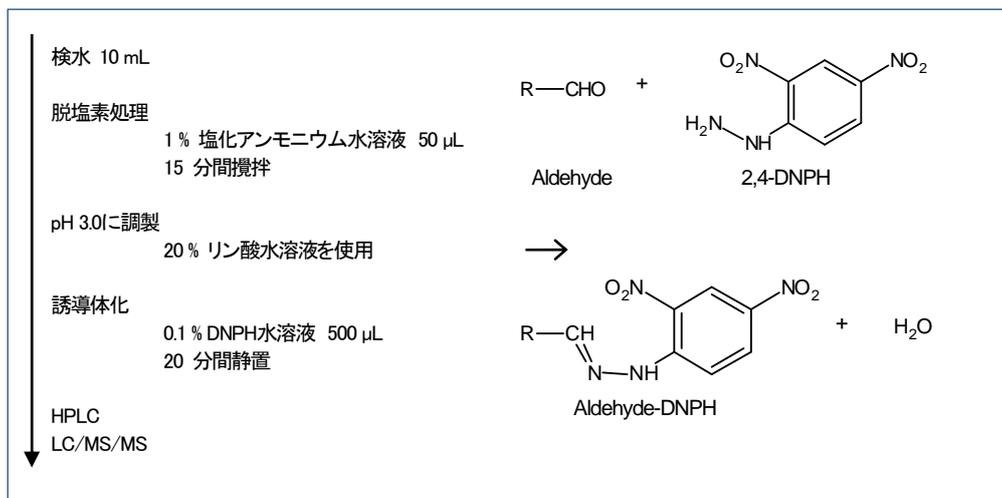


図1 水道水試料の前処理法

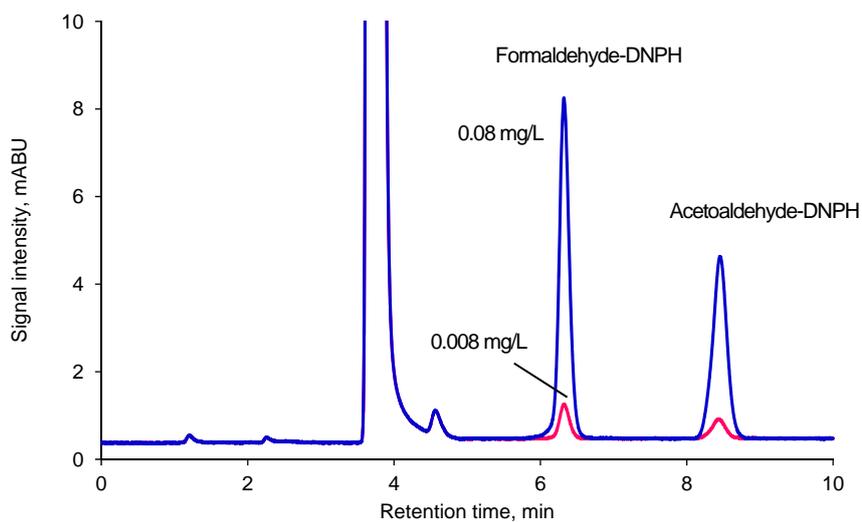


図2 水道水試料(添加試料)のクロマトグラム(HPLC法)

表2 検量線の濃度範囲、再現性及び水道水への添加試験結果(HPLC法)

Analytes	Standard sample		
	Calibration curve		0.005 mg/L
	Range(mg/L)	r^2	RSD(n=5)
Formaldehyde	0.005-0.1	0.998	1.5
Acetoaldehyde	0.005-0.1	0.998	1.8

Analytes	Tap water (spiked)			
	0.008 mg/L		0.08 mg/L	
	Recovery (%)	RSD(n=5)	Recovery (%)	RSD(n=5)
Formaldehyde	98	2.1	101	1.7
Acetoaldehyde	102	2.7	103	2.5

Tap water spiked analytes
at 0.008 mg/L

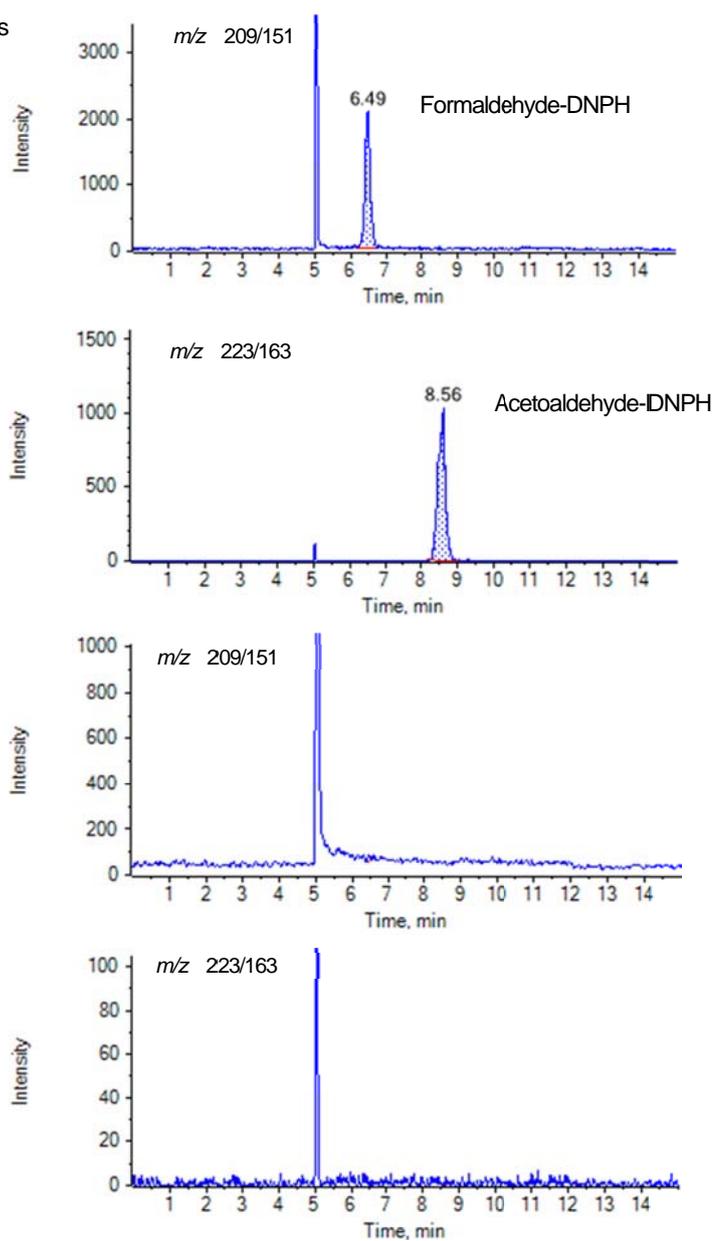


図3 水道水試料(添加試料及び水道水)のクロマトグラム(LC/MS/MS法)

表3 検量線の濃度範囲、再現性及び水道水への添加試験結果(LC/MS/MS法)

Analytes	Standard sample		
	Calibration curve		0.005 mg/L
	Range(mg/L)	r^2	RSD(n=5)
Formaldehyde	0.005-0.1	0.999	2.1
Acetoaldehyde	0.005-0.1	0.999	1.3

Analytes	Tap water (spiked)			
	0.008 mg/L		0.08 mg/L	
	Recovery (%)	RSD(n=5)	Recovery (%)	RSD(n=5)
Formaldehyde	95	2.8	100	1.2
Acetoaldehyde	97	2.1	99	1.8