

LC/MS/MS による浄水処理対応困難物質の分析法(1)

Analytical Methods for Substances being difficult to be dealt with by Water Treatment using LC/MS (1)

2012年に利根川水系で発生した水質事故(ホルムアルデヒド濃度の基準値超過)では、ヘキサメチレンテトラミン(HMT)が原因物質として特定されました。HMTは、それ自体の有害性は低いものの、通常の浄水処理(凝集沈殿やろ過、活性炭吸着)では除去が困難であり、且つ塩素処理によりホルムアルデヒド(水質基準項目)を生成する特性を有しています。この事故を契機に、同様の特性を有する化合物の評価とリストアップが行われ、2015年3月に厚生労働省より“浄水処理対応困難物質”として、塩素処理によりホルムアルデヒドを生成する7物質、クロロホルムを生成する6物質、

オゾン処理及び塩素処理により臭素酸及びハロゲン化炭化水素を生成する臭化物の計14種が指定されました(表1)。これらの前駆物質を指標物質とした浄水処理過程の特性評価結果も報告されています²⁾。

今回、指定物質のうち、高揮発性でありGCで測定されるトリメチルアミンと、ICによる測定法が確立している臭化物を除いた12種について、HILICモード及びRPCモードを用いて測定条件の検討を行いました。本報では、HILICモードを用いて、高極性物質6種類(図1)の分析を行った例を紹介します。

表1 浄水処理対応困難物質¹⁾

前駆物質	生成物質	µg/L*
ヘキサメチレンテトラミン (HMT)	ホルムアルデヒド (塩素処理により生成)	86
1,1-ジメチルヒドラジン (DMH)		176
N,N-ジメチルアニリン (DMAN)		408
トリメチルアミン (TMA)		
テトラメチルエチレンジアミン (TMED)		170
N,N-ジメチルエチルアミン (DMEA)		297
ジメチルアミノエタノール (DMAE)		365
アセトジカルボン酸 (ADC)	クロロホルム (塩素処理により生成)	124
1,3-ジハイドロキシベンゼン (DHB)		69
1,3,5-トリヒドロキシベンゼン (THB)		111
アセチルアセトン (ACA)		257
2'-アミノアセトフェノン (2'-AAP)		382
3'-アミノアセトフェノン (3'-AAP)		149
臭化物 (臭化カリウム等)	臭素酸(オゾン処理により生成) ジブロモクロロメタン, ブロモジクロロメタン, ブロモホルム(塩素処理により生成)	

*)水質基準値(ホルムアルデヒド:80 µg/L、クロロホルム:60 µg/L)の水質基準項目を生成する各物質の濃度

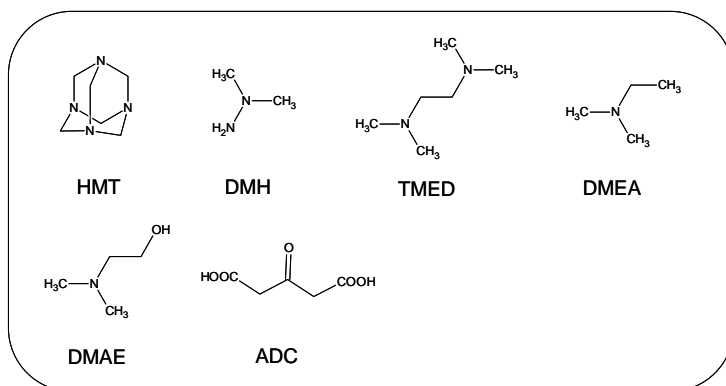


図1 分析種の構造式(HILICモードによる検討)

河川水及び浄水処理流入水に各標準物質を添加して測定を行い、夾雑成分の影響及び回収率を確認しました。添加濃度は、各前駆物質の IQL 付近及び水質基準値の 1/10 濃度の水質基準項目を生成する濃度の 2 種類としました。試料は、ろ過(5Aろ紙)を行い、アセトニトリルで2倍希釈したものを注入しました。IQL 付近濃度の標準物質を添加した河川水のクロマトグラムを図3に示します。各添加試料における回収率及び再現性を

を確認した結果を表4に示します。IQL 付近の濃度では、ベースライン変動の影響を受けるものの、イオン化阻害やイオン化促進の影響による強度変化は確認されず、83~103%の回収率が得られ、RSDも4.0%以下でした。

引用文献

- 1)厚生労働省, 健水発 0306 第1~3号, 平成27年3月6日付.
- 2)吉田 仁他, 水環境学会誌, 42, pp.91-103 (2019).

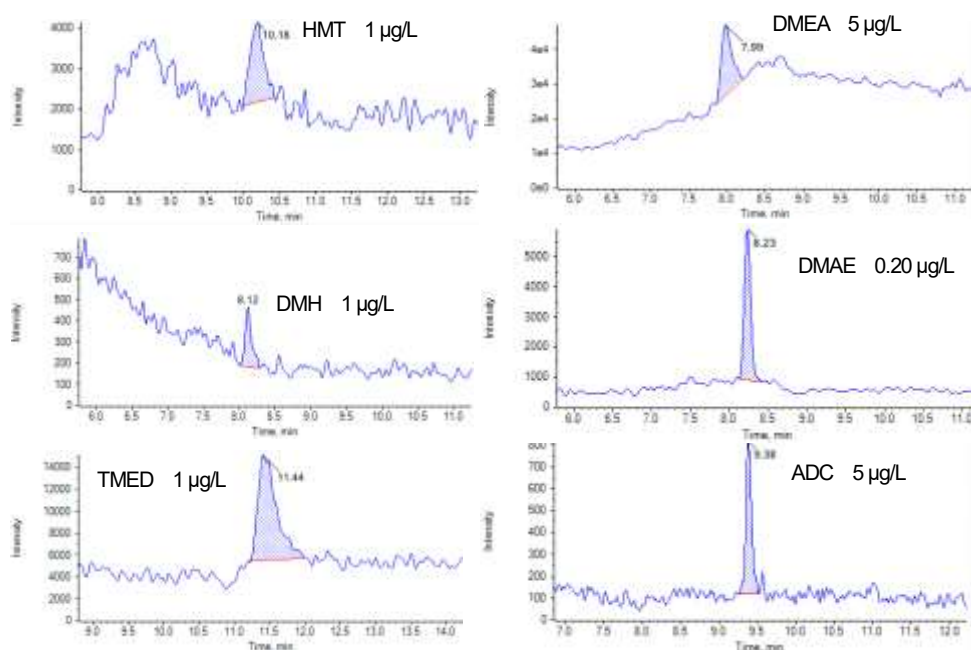


図3 河川水(IQL 付近の濃度を添加)のクロマトグラム(拡大)

表4 環境水への添加回収試験の結果

Analytes	Conc. spiked (µg/L)	Sample				Conc. spiked (µg/L)	Sample			
		River water		Influent			River water		Influent	
		Recovery (%)	RSD (% , n=5)	Recovery (%)	RSD (% , n=5)		Recovery (%)	RSD (% , n=5)	Recovery (%)	RSD (% , n=5)
1 HMT	1.0	89.5	2.5	92.5	3.1	10.0	101.2	1.5	99.5	1.4
2 DMH	1.0	83.8	2.1	87.5	2.5	20.0	99.5	1.3	98.5	1.2
3 TMED	1.0	101.5	1.8	102.5	1.5	20.0	98.6	2.4	102.0	2.3
4 DMEA	5.0	88.5	3.3	92.0	2.4	20.0	102.1	1.5	101.2	1.4
5 DMAE	0.2	98.5	1.7	99.1	1.4	20.0	100.6	0.8	100.5	0.8
6 ADC	5.0	97.6	1.8	96.9	1.3	10.0	98.5	1.5	101.8	1.2

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
0021865	TSKgel Amide-80 3µm	3 µm	2.0 mm I.D. × 150 mm



※ “TSKgel”は日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ “TripleTOF”は AB Sciex Pte. Ltd. の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等はその数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。