

飲用水中のホルムアルデヒド検査について

上村 勝、高尾 俊正

(環境保健研究所 健康科学課)

要旨 水道法第4条に基づく水質基準に関する検査方法が改正され、ホルムアルデヒドを対象とする検査方法が3種類になった。追加された方法である誘導体化-液体クロマトグラフ法で使用可能なHPLC分離カラムの検討を行い、良好な結果が得られたカラムを使用して妥当性評価を行った。その結果、妥当性が確認されたことから、本法の導入が可能であることが明らかとなった。

Key Words : 水質基準、ホルムアルデヒド、誘導体化-液体クロマトグラフ法

1. はじめに

水道法第4条に基づく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¹⁾が改正され、平成28年4月1日からホルムアルデヒドを対象とする検査法として別表第19 溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法(以下「第1法」)に加え、別表第19の2 誘導体化-液体クロマトグラフ法(以下「第2法」)、及び別表第19の3 誘導体化-液体クロマトグラフ-質量分析法が追加された²⁾。当所では従前から第1法で検査を実施しているが、第2法でも対応できるよう検討を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 試液

DNPH溶液:2,4-ジニトロフェニルヒドラジン0.1gをアセトニトリルに溶かして100mLとしたもの。

誘導体化 PFBOA 溶液:ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩0.1gを精製水に溶かして100mLとしたもの。

内部標準添加ヘキサン:1-クロロデカン0.100gをヘキサン60mLを入れたメスフラスコに採り、ヘキサンを加えて100mLとしたもの(内部標準原液)。この原液をヘキサンで2000倍にうすめたもの。

ホルムアルデヒド標準原液:ホルムアルデヒド標準液1000mg/L(認証品、和光純薬工業)

2.2 検査方法

第2法の検査方法は次のとおりである。

検水10mLを採り、リン酸(1+4)0.2mLを加え、DNPH溶液0.5mLを加えて誘導体化、20分間静置後、HPLCで測定する(図1)。

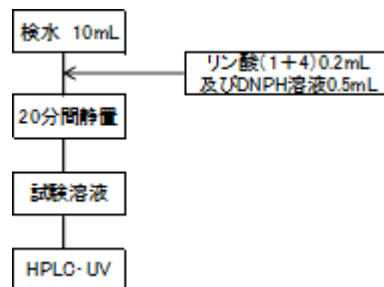


図1 第2法検査フロー

使用機器及び条件

HPLC: LC10A シリーズ (島津製作所)

検出器: SPD-10AV

測定波長: UV360nm

カラム: Inertsil ODS-SP (5 μ m、4.6 \times 150mm)
(ジーエルサイエンス)

オーブン: 40 $^{\circ}$ C

移動相: アセトニトリル: 水=1:1

流量: 1mL/min

注入量: 20 μ L

なお、参考として第1法の検査フローを示す(図2)。

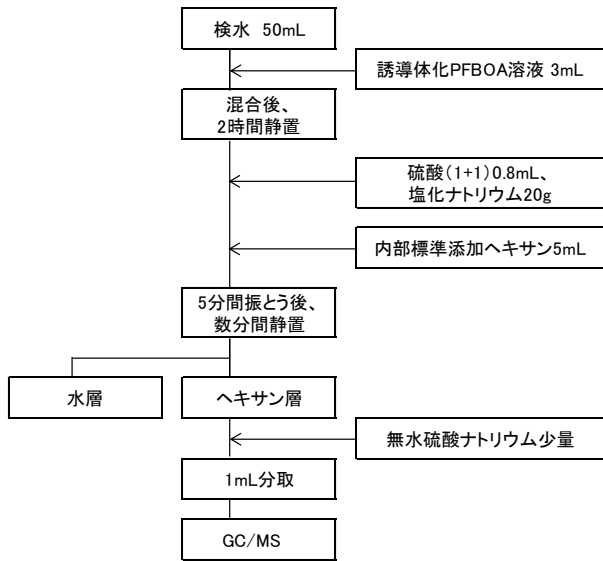


図2 第1法検査フロー

3. 分離カラムの検討

分離カラムとして、Ascentis RP-Amide (スペルコ)、Inertsil ODS-SP、InertSustain C18 (ジールサイエンス)、について分離カラム以外の条件を同一にして検討したところ、当所での測定条件でピークに妨害が

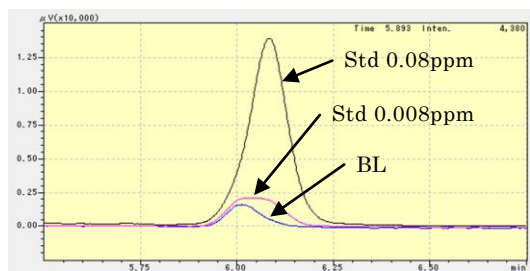


図3 ピーク形状確認 (Ascentis RP-Amide)

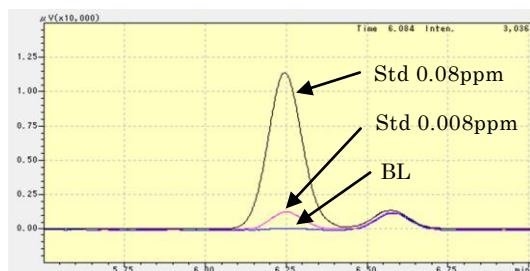


図4 ピーク形状確認 (Inertsil ODS-SP)

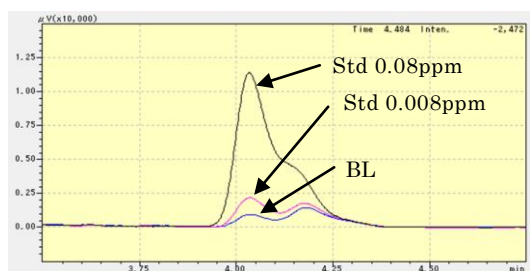


図5 ピーク形状確認 (InertSustain C18)

なく、分離がよい Inertsil ODS-SP を使用することとした (図3, 4, 5)。なお、その場合のクロマトグラムを図6に示す。

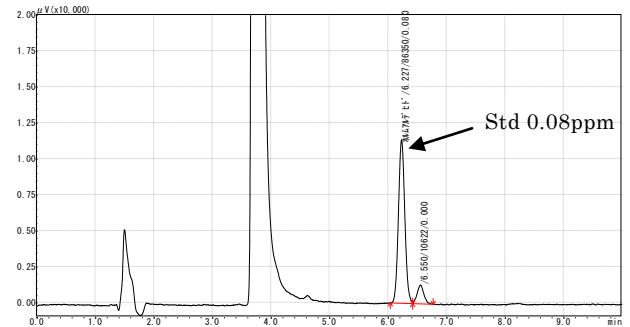


図6 クロマトグラム (Inertsil ODS-SP)

4. 妥当性評価

第2法の導入にあたり、定量下限値 0.008 mg/L、判定値 0.04 mg/L とし、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき妥当性評価を実施した³⁾。検量線は 0.004~0.08 mg/L の間で5点を取り、平成28年2月29日から3月14日にかけて、検査員1人により2併行5日間の試験をした。

添加に使用した水は volvic 水であり、選択性として、妨害ピークの面積値が定量下限の面積の3分の1未満であることを確認した。

妥当性評価試験の結果、定量下限値、判定値ともに真度、併行精度、室内精度が目標の範囲内であることから、妥当性が確認できた (表1)。

表1 妥当性評価の結果一覧

	(mg/L)	真度 (%)		併行精度 (RSD%)		室内精度 (RSD%)	
		目標	結果	目標	結果	目標	結果
定量下限値	0.008	70~120	95	≤10	3.9	≤10	3.9
判定値	0.04	70~120	99	<15	2.0	<20	2.1

5. まとめ

妥当性評価の結果から、平成28年4月以降の検査から第2法を導入することとした。

第1法は第2法と比較すると煩雑であり、前処理から測定までに長い時間を要していた。第2法を導入することにより、分液ロートによる液-液抽出の省略や内標添加の省略など作業を単純化できる。また、誘導体化静置時間や、機器測定時間が短くなるため検査時間を短縮できることも利点である。例えば、5検体測定する場合を考えると、前処理、誘導体化、機器測定 (検量線、確認用検体を含む) に要する時間を3分の1以下に短縮できる。

また、第1法は従前の検査法として実施していたこ

とから、確認試験として併用することによって、本法とガスクロマトグラフ質量分析法の結果を利用して、双方の精度を補完することが可能であると考えられた。

文 献

- 1) “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”，厚生労働省告示第 261 号，平成 15 年 7 月 22 日
- 2) 厚生労働省医薬・生活衛生局生活衛生・食品安全部長，“水質基準に関する省令に基づき厚生労働大臣が定める方法等の一部改正について（施行通知）”，生食発 0330 第 1 号，平成 28 年 3 月 30 日
- 3) 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 1 号，平成 24 年 9 月 6 日