

## 2. 大阪市の水質事故リスク評価に基づく HS-GCMS 及び GC-TOFMS を用いた PRTR 第 1 種指定化学物質の迅速測定法の検討

人見 文隆  
 藪内 宣博  
 北本 靖子  
 平林 達也

### 1. はじめに

原水水質リスク管理体制の強化を図るため、本市では、PRTR（化学物質排出移動量届出制度）第 1 種指定化学物質 462 物質について、「排出量及び移動量データ」と「水質事故が発生した時の影響度」からリスクマップを作成し、それに基づき水質事故リスクの高い化学物質を抽出し順位付を行った<sup>1)</sup>。最新の届出データ<sup>2)</sup>からリスクマップを更新し、最もリスクの低い区分を除くすべての区分の物質のうち、HS-GCMS または GC-TOFMS で測定可能な物質について、水質事故時を想定した迅速分析法の検討を行った。

### 2. リスクマップの作製

既報<sup>1)</sup>に基づき、2017 年度の届出データから、排出量及び移動量と水質事故が発生した時の影響度を同様に評価し、排出量・移動量が 0kg より多い物質について、リスクマップを更新し、図-1 に示した。影響度は、オゾンでの除去性、粒状活性炭での除去性及び原因物質を摂取した時の健康影響から評価し、点数が 2 点より高ければ、よりリスクが高い物質と考えた。また、本報告では、リスクマップに示された、161 物質のうち、最もリスクの低い⑥70 物質を除く、①～⑤の 91 物質について検討対象とし、HS-GCMS または GC-TOFMS で測定可能と考えられる物質は異性体を含む 70 物質であった。

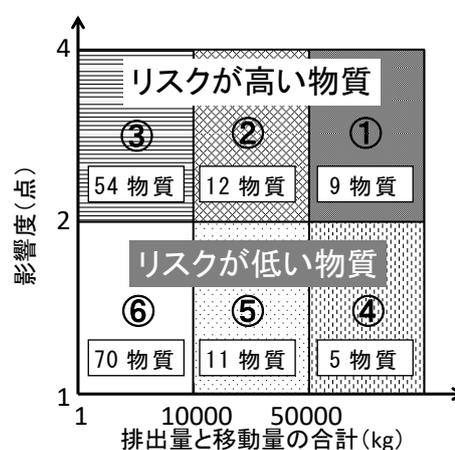


図-1 リスクマップ

### 3. 検討手法

#### 3. 1 試薬

各標準品（富士フィルム和光純薬（株）、関東化学（株）社製）をメタノールもしくは精製水で溶解し、5000mg/L に調製したものを標準原液とした（シアン化物イオン標準液（1000mg/L）関東化学（株）社製は除く）。メタノール（富士フィルム和光純薬（株）社製）及びヘキサン（関東化学（株）社製）は残留農薬試験・PCB 試験用、塩化ナトリウム（関東化学（株）社製）は特級、硫酸ナトリウム（無水）（関東化学（株）社製）は残留農薬試験用を用いた。また、内部標準物質として、HS-GCMS での測定には混合内部標準原液（関東化学（株）社製、フルオロベンゼン・4-ブromofluorobenzene、各 1000mg/L）750 $\mu$ L と 1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub>標準品（Thermo Fisher Scientific（株）社製）をメタノールで溶解し、5000mg/L に調製した 1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub>標準原液 750 $\mu$ L を混合したもの（各 500mg/L 及び 2500mg/L）を混合内部標準液とした。混合標準原液と混合内部標準液を一定の割合で混合したものを混合標準液とした。一方、GC-TOFMS での測定には 1-クロロデカン標準原液（関東化学（株）社製、1000mg/L）をヘキサンの 0.5mg/L に調製したもの（以下、内標入りヘキサン）を使用した。また、精製水は超純水製造装置（Milli-Q Integral 10、メルク製）で精製したものを使用した。

#### 3. 2 HS-GCMS による測定条件の検討

検討物質数が多いため、一斉分析をした場合、分離が悪くなることやフラグメントイオン ( $m/z$ ) の一致によって分析精度が低下することが考えられたことから、4 つのグループに分けて、保持時間及び S/N 比の検討を行った。ヘッドスペースバイアルに 3g の塩化ナトリウムを精秤した後、あらかじめシアン化物イオン標準液から所定の濃度に調製したシアン水溶液 10mL をメスピペットで量り入れ、直ちにセプタムキャップで密栓し、マイクロシリンジを用いて混合標準液を 2 $\mu$ L 注入した後、振とうして塩化ナトリウムを

溶解させたもの（各検討物質 200 $\mu$ g/L、フルオロベンゼン・4-ブロモフルオロベンゼン各 10 $\mu$ g/L、1,4-ジオキサン- $d_8$  50 $\mu$ g/L）を測定試料とし、表-1 の条件にて測定した。

### 3. 3 HS-GCMS による定量下限値の検討

本手法では、事故発生時に原因物質をスクリーニングすることを想定しているため、低濃度領域まで測定することよりもこれまでの事故発生時に検出された数 $\mu$ g/L 程度を定量下限値として設定することとし、検量線で作成した濃度 1、5、10、50 $\mu$ g/L のいずれかを定量下限値に設定した。これらの定量下限値については、妥当性評価ガイドラインを参考に検量線の直線性及び精製水、柴島浄水場原水を添加試料として用い、併行精度、真度について評価を行い、原水に含まれているマトリクスが測定に与える影響についても併せて調査した。

### 3. 4 GC-TOFMS による測定条件の検討

25mL 比色管に精製水 20mL 採り、各検討物質の標準原液を 2 $\mu$ L 添加し、100 $\mu$ g/L に調製した試料に、内標入りヘキサン 2mL を添加し、1 分間振とうした。15 分間放置後、ヘキサン層を分取し、硫酸ナトリウム（無水）で脱水したものを測定試料とし、表-2 の条件にて測定した。

## 4. 結果と考察

### 4. 1 HS-GCMS による測定条件の検討結果

検討対象の 70 物質のうち、沸点が 190 $^{\circ}$ C 以下の 50 物質を HS-GCMS の対象とし、4 つのグループに分けて検討を行った結果、35 物質の検出が確認できた。ノルマル-ヘキサンは保持時間の最初にピークの一部が確認できたものの、ピーク形状が悪かったため、本手法では測定不可と判断した。なお、ノルマル-ヘキサンは GC-TOFMS における抽出溶媒として採用しているため、GC-TOFMS での測定はできないことから、他の測定法の選択もしくは本手法の改良が求められる。また、内標のフルオロベンゼンと cis-1,2-ジクロロエチレンの保持時間が同じであり、フルオロベンゼンの定量イオンと cis-1,2-ジクロロエチレンの確認イオンの  $m/z=96$  が一致していたが、フルオロベンゼンの定量

表-1 HS-GCMS 測定条件

| 装置  | HS GCMS             | AOC-6000 (島津製作所)<br>GCMS-QP2020NX (島津製作所)                               |
|-----|---------------------|---|
| HS部 | Incubation Temp.    | 70 $^{\circ}$ C   |
|     | Incubation Time     | 20min   |
|     | Syringe Temp.       | 70 $^{\circ}$ C   |
|     | Injection Flow Rate | 60mL/min  |
|     | Analysis Time       | 30min   |
| GC部 | カラム                 | InertCap Pure-WAX (GL Sciences)<br>(0.25 $\mu$ m, 0.25mm $\times$ 30mm) |
|     | カラムオープン温度           | 40 $^{\circ}$ C (3min)-10 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C (4min)      |
|     | 気化室温度               | 200 $^{\circ}$ C  |
|     | 制御モード               | 線速度 (40cm/s)  |
|     | 注入モード               | スプリット (スプリット比 1:20)   |
|     | 注入量                 | 2000 $\mu$ L  |
| MS部 | イオン源温度              | 200 $^{\circ}$ C  |
|     | インターフェース温度          | 200 $^{\circ}$ C  |
|     | 測定質量範囲              | $m/z$ 20 - 200  |
|     | イベント時間              | 0.3s  |

表-2 GC-TOFMS 測定条件

| 装置  | GC TOFMS   | 7890A GC (アジレント・テクノロジー)<br>AccuTOF $^{\text{TM}}$ GCv 4G (日本電子)        |
|-----|------------|--|
| GC部 | カラム        | DB-5MS (アジレント・テクノロジー)<br>(0.18 $\mu$ m, 0.18mm $\times$ 20mm)          |
|     | カラムオープン温度  | 70 $^{\circ}$ C (1.5min)-15 $^{\circ}$ C/min-310 $^{\circ}$ C (3.5min) |
|     | 気化室温度      | 250 $^{\circ}$ C   |
|     | 制御モード      | カラム流量 (0.6mL/min)  |
|     | 注入モード      | Pulsed Splitless (150kPa, 1.3min)                                      |
|     | 注入量        | 1.5 $\mu$ L  |
| MS部 | イオン源温度     | 230 $^{\circ}$ C   |
|     | インターフェース温度 | 300 $^{\circ}$ C   |
|     | 測定質量範囲     | $m/z$ 45 - 600   |
|     | スペクトル記録速度  | 0.2s   |

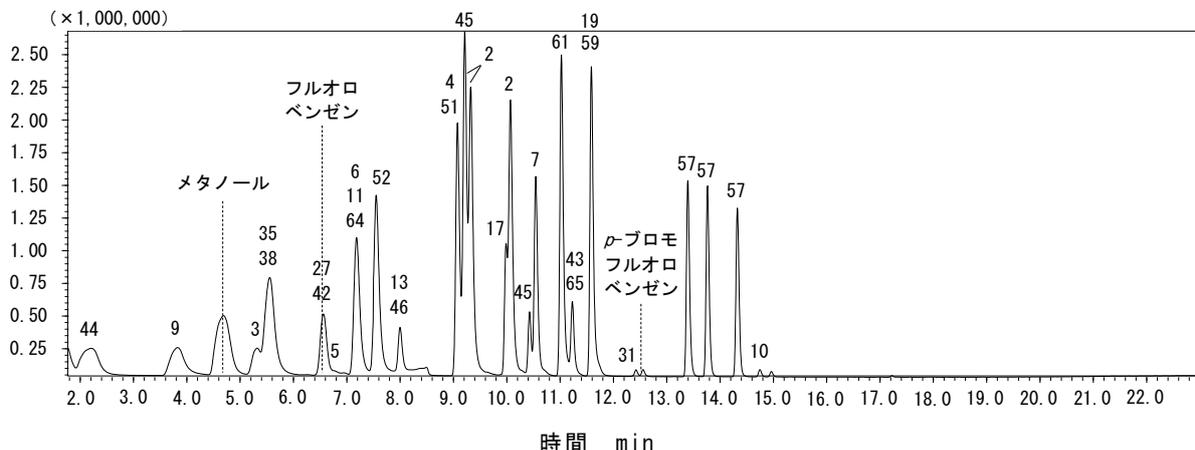


図-2 HS-GCMS クロマトグラム (TIC)

イオンを 70 とすることで、定量が可能であった。未検出であった 15 物質は、すべて水溶解度が 15000mg/L を超えており、親水性が非常に高く、気液平衡による気相中への気化量が少ないことが未検出の原因として考えられ、他の測定法を選択する必要がある。測定が可能な 34 物質について、混合標準液（各検討物質 200 $\mu$ g/L）を作成し、測定した結果を図-2 に示す。（図中の番号は附表の排出順位に準ずる。）

*m*-キシレンと *p*-キシレンの定量イオンは一致しておりピークが完全に分離できなかったため、*m*, *p*-キシレンの合算で評価することとした。*m*, *p*-キシレンを除き、定量イオンが一致している検討物質はおおよそ保持時間が重なっていなかった。また、クロロ酢酸エチルについて 200 $\mu$ g/L では、ピークが消失していた。これは、各検討対象の混合標準液を作成した際、シアン化物イオン標準液には安定剤として水酸化カリウム（0.5mol/L）が加えられているため、加温によってけん化が起こったと考えられる。定量下限値 5 $\mu$ g/L（pH=8.2）においても面積値のばらつきが大きく、定量することができなかった。

#### 4. 2 HS-GCMS による定量下限値の検討結果

各検討物質を 1、2、5、10、20、50、75、100、150、200 $\mu$ g/L（フルオロベンゼン・4-ブロモフルオロベンゼン各 10 $\mu$ g/L、1,4-ジオキサン- $d_8$  50 $\mu$ g/L）となるように試料を調製して検量線を作成し、直線性の確認を行った。このとき、物質の感度によって 1、5、10、50 $\mu$ g/L から定量下限値を選択し、これを検量線の最低濃度とした上で、5 点の濃度点による評価を行った。また、精製水による添加試料の評価では真度 70～130%及び併行精度 $\leq$ 20%を満たしたものをその物質の定量下限値とした。なお、定量する際、内標と挙動が大きく異なる物質については、絶対検量線法を用いた。さらに、クロロ酢酸エチルを除く、33 物質について検量線の評価を行うとともに精製水並びに原水（柴島浄水場）における添加回収試験を行った結果を附表に示す。検討対象とした 33 物質すべてについて、決定係数が 0.99 以上となり、良好な直線性が確認されるとともに、記載している定量下限値全てにおいて真度 70～130%及び併行精度 $\leq$ 20%を満たした。また、原水の添加回収試験では、ほぼすべての検討物質は真度、併行精度ともに良好な結果であった。しかしながら、ベンズアルデヒドは真度 49%、併行精度 36.4%となり、精製水に比べて精度が低下したことから、原水中のマトリクスに大きな影響を受けていることが推察された。これは、ベンズアルデヒドの沸点が 179 $^{\circ}$ Cと比較的高く、夾雑物の多い試料では気相中への気化が阻害されたと考えられる。また、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートについて、併行精度は 9.6%であるものの、真度は 140%と正の誤差が生じた。

#### 4. 3 GC-TOFMS による測定条件の検討結果

検討対象物質の 70 物質のうち、沸点が 190 $^{\circ}$ Cより高い 20 物質を GC-TOFMS による対象物質とし、測定条件の検討を行った結果、ジフェニルアミン、フタル酸ビス（2-エチルヘキシル）及びニトロベンゼンの 3 物質が測定可能と判断した。これら 3 物質の定量下限値は S/N 比が 10 となる濃度を算出し、求めた。ジフェニルアミン及びフタル酸ビス（2-エチルヘキシル）の水溶解度 100mg/L 未満と同程度であるメチレンビス（4,1-フェニレン）=ジイソシアネート（4,4'-MDI）が測定できなかったのは液-液抽出過程で加水分解したためと考えられた。その他の検討物質については、水溶解度が 100～772000mg/L と比較的高いことから、液-液抽出によるヘキサン層への移行が困難であったと考えられる。この液-液抽出操作による前処理は 20 分程度であり、既存の固相抽出操作による前処理の 2 時間に比べて迅速性はあるものの、現在の手法では回収率が悪いため、塩析や抽出溶媒の検討を行うこと等によって、改善を図っていきたい。

### 5. まとめ

- 1) HS-GCMS で測定可能な 33 物質について、検量線は良好な直線性が得られ、添加回収試験においても真度 70～130%及び併行精度 $\leq$ 20%を満たし、測定の妥当性が確認できた。原水試料においても一部を除いて、マトリクスによる大きな影響を受けることなく測定が可能であることが分かった。
- 2) GC-TOFMS による測定では、3 物質について既存の固相抽出による前処理の時間を大幅に短縮した測定が可能であった。

### 6. 今後の課題

- 1) 本手法によって測定できなかった化学物質及びその他の化学物質（最もリスクの低い区分と排出量・移動量が 0kg）に関して、本手法の改良もしくは他の手法による迅速な測定法を確立する。
- 2) 測定法が確立した化学物質に関して、オゾン、粒状活性炭での除去性の確認を行う。

3) GC-TOFMSでの測定において、塩析や抽出溶媒の検討を行うこと等によって改善を図り、より簡便で網羅的に測定可能な方法を確認し、妥当性評価を行う。

## 7. 参考文献

- 1) 藪内ら：大阪市におけるPRTR第1種指定化学物質の水質事故リスク評価、日本水道協会関西地方支部第62回研究発表会概要集、143-146、2018
- 2) 経済産業省：PRTR制度に基づく届出データの公表について  
[https://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/law/prtr/6a.html](https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/6a.html)

附表 本測定法で測定可能な対象物質の測定結果一覧

| 区分 | 排出順位 | PRTR番号 | 物質名                          | 定量イオン | 測定方法     | 内部標準物質                 | 保持時間 [min] | 定量下限値 [µg/L] | 決定係数 [-] | 精製水系真度 [%] | 精製水系併行精度 [%] | 原水系真度 [%] | 原水系併行精度 [%] |
|----|------|--------|------------------------------|-------|----------|------------------------|------------|--------------|----------|------------|--------------|-----------|-------------|
| ①  | 2    | 80     | <i>m,p</i> -キシレン             | 91    | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 9.33       | 2            | 0.9998   | 76         | 17.3         | 72        | 1.9         |
| ①  | 2    | 80     | <i>o</i> -キシレン               | 91    | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 10.07      | 1            | 0.9998   | 86         | 8.5          | 84        | 1.6         |
| ①  | 3    | 186    | ジクロロメタン(塩化メチレン)              | 49    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 5.32       | 1            | 1.0000   | 102        | 12.3         | 116       | 3.9         |
| ①  | 4    | 53     | エチルベンゼン                      | 91    | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 9.08       | 1            | 1.0000   | 87         | 8.1          | 85        | 2.5         |
| ①  | 5    | 13     | アセトニトリル                      | 41    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 6.78       | 50           | 0.9959   | 105        | 9.0          | 107       | 17.5        |
| ②  | 6    | 127    | クロロホルム                       | 83    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 7.16       | 1            | 0.9999   | 99         | 8.3          | 112       | 3.6         |
| ②  | 7    | 125    | クロロベンゼン                      | 112   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 10.55      | 1            | 0.9998   | 102        | 4.2          | 101       | 1.2         |
| ②  | 9    | 384    | 1-プロモプロパン                    | 43    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 3.83       | 5            | 0.9993   | 88         | 3.7          | 89        | 6.3         |
| ③  | 10   | 399    | ベンズアルデヒド                     | 77    | HS-GCMS  | -                      | 14.75      | 5            | 0.9997   | 78         | 11.7         | 49        | 36.4        |
| ③  | 11   | 144    | 無機シアン化合物<br>(錯塩及びシアン酸塩を除く。)  | 27    | HS-GCMS  | -                      | 7.18       | 10           | 0.9938   | 98         | 5.2          | 94        | 18.3        |
| ③  | 13   | 150    | 1,4-ジオキサン                    | 88    | HS-GCMS  | 1,4-ジオキサン-d8           | 7.99       | 50           | 0.9993   | 98         | 12.4         | 87        | 11.9        |
| ③  | 17   | 7      | アクリル酸ノルマルブチル                 | 55    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 9.99       | 1            | 0.9991   | 112        | 7.4          | 107       | 4.3         |
| ③  | 19   | 133    | エチレングリコール<br>モノエチルエーテルアセテート  | 43    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 11.74      | 50           | 0.9911   | 116        | 19.7         | 140       | 9.6         |
| ③  | 27   | 9      | アクリロニトリル                     | 53    | HS-GCMS  | -                      | 6.57       | 5            | 0.9982   | 82         | 9.0          | 74        | 10.9        |
| ③  | 31   | 359    | ノルマルブチル-<br>2,3-エポキシプロピルエーテル | 57    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 12.42      | 50           | 0.9981   | 82         | 10.5         | 105       | 5.8         |
| ③  | 35   | 400    | ベンゼン                         | 78    | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 5.56       | 1            | 0.9998   | 125        | 15.9         | 121       | 2.5         |
| ③  | 38   | 8      | アクリル酸メチル                     | 55    | HS-GCMS  | -                      | 5.58       | 5            | 0.9998   | 77         | 2.3          | 72        | 8.4         |
| ③  | 42   | 159    | シス-1,2-ジクロロエチレン              | 61    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 6.56       | 1            | 0.9999   | 97         | 10.7         | 101       | 4.2         |
| ③  | 43   | 280    | 1,1,2-トリクロロエタン               | 97    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 11.23      | 1            | 0.9997   | 93         | 11.4         | 98        | 7.9         |
| ③  | 44   | 158    | 1,1-ジクロロエチレン<br>(塩化ビニリデン)    | 61    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 2.21       | 1            | 0.9999   | 98         | 8.0          | 103       | 2.3         |
| ③  | 45   | 179    | cis-D-D                      | 75    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 9.21       | 1            | 0.9996   | 70         | 8.8          | 71        | 9.6         |
| ③  | 45   | 179    | trans-D-D                    | 75    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 10.43      | 1            | 0.9999   | 85         | 11.2         | 86        | 12.0        |
| ③  | 46   | 157    | 1,2-ジクロロエタン                  | 62    | HS-GCMS  | フルオロベンゼン               | 8.00       | 1            | 0.9999   | 104        | 14.8         | 108       | 5.9         |
| ③  | 51   | 28     | アリルアルコール                     | 57    | HS-GCMS  | -                      | 9.03       | 50           | 0.9973   | 88         | 13.3         | 80        | 3.0         |
| ④  | 52   | 300    | トルエン                         | 91    | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 7.56       | 1            | 0.9998   | 96         | 9.3          | 93        | 5.1         |
| ⑤  | 57   | 181    | <i>m</i> -ジクロロベンゼン           | 146   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 13.40      | 1            | 0.9999   | 82         | 15.0         | 77        | 3.0         |
| ⑤  | 57   | 181    | <i>p</i> -ジクロロベンゼン           | 146   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 13.77      | 1            | 0.9998   | 87         | 9.9          | 82        | 7.9         |
| ⑤  | 57   | 181    | <i>o</i> -ジクロロベンゼン           | 146   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 14.33      | 1            | 0.9997   | 95         | 4.4          | 90        | 3.9         |
| ⑤  | 59   | 296    | 1,2,4-トリメチルベンゼン              | 105   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 11.59      | 5            | 0.9945   | 117        | 17.9         | 107       | 2.4         |
| ⑤  | 61   | 297    | 1,3,5-トリメチルベンゼン              | 105   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 11.03      | 5            | 0.9922   | 108        | 19.9         | 97        | 2.3         |
| ⑤  | 64   | 262    | テトラクロロエチレン                   | 166   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 7.19       | 1            | 0.9998   | 81         | 6.9          | 88        | 7.5         |
| ⑤  | 65   | 240    | スチレン                         | 104   | HS-GCMS  | <i>p</i> -プロモフォルオロベンゼン | 11.21      | 1            | 0.9998   | 92         | 4.7          | 94        | 2.7         |
| ③  | 39   | 316    | ニトロベンゼン                      | 77    | GC-TOFMS | 1-クロロデカン               | 4.67       | 0.1          | -        | -          | -            | -         | -           |
| ④  | 54   | 355    | フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)            | 149   | GC-TOFMS | 1-クロロデカン               | 15.40      | 0.1          | -        | -          | -            | -         | -           |
| ⑤  | 56   | 203    | ジフェニルアミン                     | 169   | GC-TOFMS | 1-クロロデカン               | 9.73       | 0.1          | -        | -          | -            | -         | -           |

※内部標準物質が「-」については絶対検量線法による定量を示している。