

2. 高分解能質量分析計を用いた水質異常原因物質の特定（Ⅱ）

－誘導体化ノンターゲットスクリーニング法の活用－

山田 圭一

中野 耕太

今中 壮一

1. はじめに

本市では、水質異常時における迅速な原因物質の特定を目的として、液体クロマトグラフ高分解能質量分析計(LC-HRMS)を用いたノンターゲットスクリーニングによる有機物の網羅的探索手法の開発に向けた調査研究に取り組んでいる。

その中で、令和4年度に水道事業者Aで浄水の全有機炭素(TOC)濃度が水質基準値を超過する事例が発生し、その原因物質の特定依頼を受けた。臭気試験において原水及び浄水に甘味臭が確認され、有機物の流入による原水の汚染が疑われたことから、本市の調査研究の中で考案した誘導体化ノンターゲットスクリーニング法を用い原因物質の究明を試みた。その結果、DNPH誘導体化及びFMOC誘導体化ノンターゲットスクリーニングにより、水質異常原因物質がエタノールであることを特定することができた。

2. 調査方法

2. 1 前処理方法

DNPH誘導体化の前処理法については「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」に掲載されている別表第19の3(誘導体化ー液体クロマトグラフー質量分析法)のホルムアルデヒドの分析法を参考に実施した。FMOC誘導体化の前処理法については「水質管理目標設定項目の検査方法」に掲載されている別添方法22(誘導体化ー固相抽出ー液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法)のグリホサート、グルホシネート及びアミノメチルリン酸(AMPA)の分析法を参考に実施した。

2. 2 分析条件及び解析方法

高速液体クロマトグラフは、Vanquish Flex UHPLC(Thermo Fisher Scientific製)、高分解能質量分析計は、Q Exactive Focus(Thermo Fisher Scientific製)を使用し、分析条件は著者¹⁾らの方法に基づいて行い、2群間差比較による多変量解析によりデータ解析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 DNPH誘導体化によるアセトアルデヒドの検出

測定依頼試料及びブランク水をDNPH誘導体化した試料、10 µg/L DNPHアルデヒド類混合標準液を測定し得られたトータルイオンクロマトグラフ(TIC)を図-1に示す。水質異常当日浄水試料において、保持時間13.9分付近に大きなピークが検出されたため、精密質量を調べたところ、DNPH-アセトアルデヒドの計算精密質量と一致した。また、DNPH-アセトアルデヒドと保持時間が一致したことから、該当ピークはDNPH-アセトアルデヒドと同定した。また、亜硫酸ナトリウムの添加により試料中の甘味臭が消失したことから、臭気原因物質はアセトアルデヒドと推定された。

次に、10 µg/L標準物質から一点検量線を作成し、水質異常当日浄水試料中のアセトアルデヒド濃度を見積もったところ、52 µg/Lと算出された。しかしながら、水質異常前日からのTOC濃度の上昇幅と比較すると微量であるため、アセトアルデヒドはTOC濃度上昇の原因物質ではないと考えられた。アセトアルデヒドが検出されたことに加え、ボルケーノプロットによって酒類由来と推定される成分が抽出されたため、TOC濃度の上昇原因物質がエタノールであることが疑われたため、FMOC誘導体化法によるエタノールの検出を試みた。

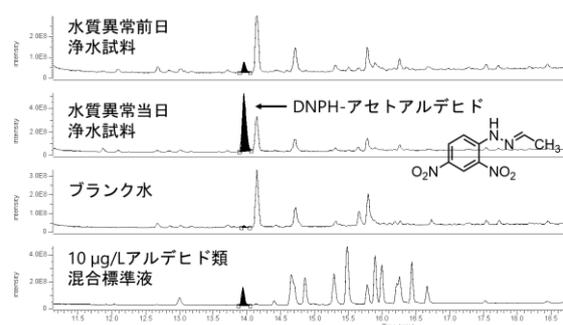


図-1 DNPH誘導体化法のTIC及びDNPHアセトアルデヒドの構造式

3. 2 FMOC 誘導体化法によるエタノールの検出

これまでの本市における調査研究において、FMOC 誘導体化法によってメタノールがアンモニウム付加体として検出されるという知見を得ていたため、本手法によりエタノールの検出は可能ではないかと考え、解析を行った。FMOC-エタノールアンモニウム付加体の精密質量 m/z 286.1438 を抽出した抽出イオンクロマトグラフを図-2 に示す。保持時間 16.8 分付近に、水質異常当日浄水試料にて前日と比較して面積値が約 10 倍のピークが検出され、エタノール標準液のピークと保持時間が一致した。このことから、当該ピークは FMOC-エタノールアンモニウム付加体であると考えられた。次に、標準添加法により濃度を測定した結果、9.2 mg/L (TOC 換算 4.8 mg/L) となり、水質異常前日からの TOC 濃度上昇幅とおおむね一致したことから、TOC 濃度上昇の主たる原因物質はエタノールであると推定した。

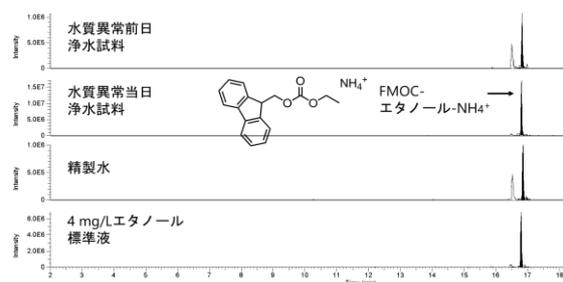


図-2 FMOC エタノール NH_4^+ 付加体の抽出イオンクロマトグラフ及びその構造式

4. まとめ

水道事業体 A で発生した浄水の TOC 濃度上昇及び臭気異常事例に際して、LC-HRMS を用いた誘導体化ノンターゲットスクリーニングを実施したところ、TOC 濃度上昇の原因物質はエタノールであることを特定した。網羅的スクリーニングを行うことで未知物質の迅速な特定が可能となる本法は、水質異常発生時における原因物質の特定に非常に有効な手法であると考えられた。なお、本報告の内容は、日本水道協会令和 5 年度全国会議で発表²⁾、および水道協会雑誌で報告³⁾したものである。

【参考文献】

- 1) 中野耕太、外山義隆、今中壮一：高分解能質量分析計を用いた淀川水系における微量有機物のスクリーニング調査、令和 4 年度全国会議(水道研究発表会)講演集、pp. 638-639.
- 2) 山田圭一、中野耕太、今中壮一：高分解能質量分析計を用いた水質異常原因物質の特定 (II) -誘導体化ノンターゲットスクリーニング法の活用-、令和 5 年度全国会議(水道研究発表会)講演集、pp. 736-737.
- 3) 山田圭一、中野耕太、今中壮一：誘導体化ノンターゲットスクリーニング法を活用した水質異常原因物質の特定、水道協会雑誌、第 92 巻、第 11 号、pp. 2-13, 2023.