

ヘッドスペーストラップ GC-MS を用いたかび臭物質試験法の

妥当性評価について

伊原 裕、中村 玄、神藤 正則

要旨

かび臭物質として知られるジェオスミンや2-メチルイソボルネオールは、水道水質基準項目に位置付けられ、告示法では四種類の試験法が指定されている。当所では、機器更新に伴い前処理時間の短縮や汚染等の懸念がある溶媒を使わないといった利点があるヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法の導入を検討した。新たな試験法を導入するにあたり、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの基準に適合しているか確認を行った。その結果、検量線評価においては、キャリーオーバーは確認されず、検量線の各点の真度及び精度は共に基準を満たしていた。また、妥当性評価の結果は真度、併行精度、室内精度のすべてがガイドラインの目標値を満たしていたため、本試験法に妥当性があると確認できた。

キーワード：かび臭、ジェオスミン、2-メチルイソボルネオール、妥当性評価、ヘッドスペース、ガスクロマトグラフ質量分析法

1 はじめに

ジェオスミンや2-メチルイソボルネオール(2-MIB)はかび臭物質として知られ、水道水での検出状況や、異臭味障害が発生したことなどにより、水道水質基準項目に位置付けられている。これら物質の臭いの閾値は、5~10 ng/L¹⁾と低いため、微量分析が必要であり、告示法²⁾では四種類の試験法が指定されている。指定されている四種類の試験法は、ページ・トラップ-GC-MS法(PT法)、ヘッドスペース-GC-MS法(HS法)、固相抽出-GC-MS法(SPE法)、固相マイクロ抽出-GC-MS法(SPME法)であり、前処理方法は異なるが、濃縮過程を行うことで微量分析に

対応している。

当所では、従来はSPE法を用いて分析を行っていた。この方法は、水道水質基準項目の一つであるジクロロメタンを使用するため、試験室の汚染の可能性があること、固相抽出操作や脱水などに時間を要し、前処理が6時間ほどかかり長時間化するという問題点があった。機器更新に伴い、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計に、トラップ機能が付いた機器を新たに導入した。この機器はヘッドスペースガスを冷却中のトラップ管に送り、濃縮を行うことが出来るため、今までは感度の点から厳しかったHS法での分析が、可能になると考えられた。ま

た、HS法は機器により前処理を行うため、操作を省力化でき、使用する溶媒もメタノールであることから、ジクロロメタンを使わないといった利点がある。HS法を導入するにあたり、かび臭物質の分析は非常に低濃度であることから、感度に関係すると考えられる濃縮回数（インジェクション回数）について、検討した。そして、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン³⁾の基準に適合しているかの確認を行ったので報告する。

2 方法

1) 試料

かび臭物質（ジェオスミンと 2-MIB）標準液を添加する試料水として、当所の蛇口より採取した水道水を使用した。かび臭物質の添加濃度は水道水質基準の 10 分の 1 である 1 ng/L とした。

2) 試薬等

かび臭物質の標準原液はかび臭物質 2 種混合標準液【各 100 mg/L】（関東化学）、内部標準原液は 2,4,6-トリクロロアニソール d₃ (2,4,6-TCA-d₃) 【1000 mg/L】（富士フィルム和光純薬）を用いた。メタノールは残留農薬試験用（富士フィルム和光純薬）を用いた。かび臭物質 2 種混合標準液【各 1 mg/L】は標準原液をメスフラスコに採り、メタノールで希釈した。内部標準液【4 mg/L】は内部標準原液をメスフラスコに採り、メタノールで希釈した。

3) 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表 1 に示す。

表 1 装置及び測定条件

HS: HS-20 (島津製作所製)	
トラップ冷却温度: 25°C	
トラップ管: TenaxTA	ドライバージ時間: 1分
トランスファー温度: 150°C	トラップ加熱温度: 220°C
バイアル保持時間: 30分	オープン温度: 80°C
GC: 2030NX (島津製作所製)	
カラム: Agilent Technologies DB-5MS (30m×0.25mm, 0.25µm)	
昇温条件: 60°C (3min) → 25°C/min → 150°C → 5°C/min → 160°C → 25°C/min → 250°C (5 min)	
MS: GC-MSQP2020NX (島津製作所製)	
イオン化電流: 60µA	イオン化エネルギー: 70eV
イオン源温度: 200°C	インターフェース温度: 250°C

4) 検査フロー

検査フローを図 1 に示す。

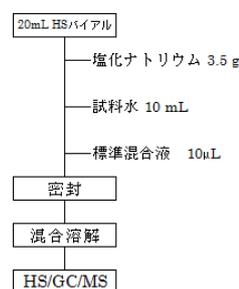


図 1 検査フロー

5) 検量線の評価

検量線は 1 ng/L、2 ng/L、5 ng/L、10 ng/L の 4 点を作成した。検量線はメスフラスコに内部標準液 100 µL、かび臭物質 2 種混合標準液を加え、メタノールで 10 mL に定容し調製した。水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン³⁾に基づき、表 2 の性能パラメータを求め、検量線の評価を行った。キャリアオーバーの確認は、最高濃度の標準試料測定後にブランク試料を測定し、検量線の濃度範囲の下限値を下回ることを確認した。

表 2 検量線評価の目標値

キャリアオーバーの確認 (ng/L)	真度 (%)	精度 (%)
<1	80~120	≤20

6) 妥当性確認の方法

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、検査担当者1人、5併行5日間の検査結果を、表3のとおり評価した。

表3 真度及び精度の目標値

濃度 (ng/L)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
1	70~130	≤20	≤25

3 結果および考察

1) インジェクション回数の検討

インジェクション回数の検討は、2 濃度 3 併行で行った。回数は1 から 10 回、濃度は 1 ng/L 及び 10 ng/L で検討を行った。

それぞれの回数ごとの分析時間を表 4、感度の確認のため、回数の違いによるジェオスミン及び 2-MIB と 2,4,6-TCA-d₃ の面積値の比較結果を図 2、精度の確認のため、回数の違いによる変動係数の比較を図 3 に示す。変動係数の算出は、対象物質と内部標準物質である 2,4,6-TCA-d₃ との面積比で行った。

図 2 より、1 ng/L では、面積値が両物質とも 1000 を上回っていたのはインジェクション回数が 4~7 回であった。10 ng/L では、面積値が両物質とも 10000 を上回っていたのはインジェクション回数が 3~8 回であった。2,4,6-TCA-d₃ はインジェクシ

表 4 インジェクション回数ごとの 1 分析あたりの時間

分析時間 (分)	1回	2回	3回	4回	5回	6回	7回	8回	9回	10回
	35	36	38	39	40	42	43	44	46	47

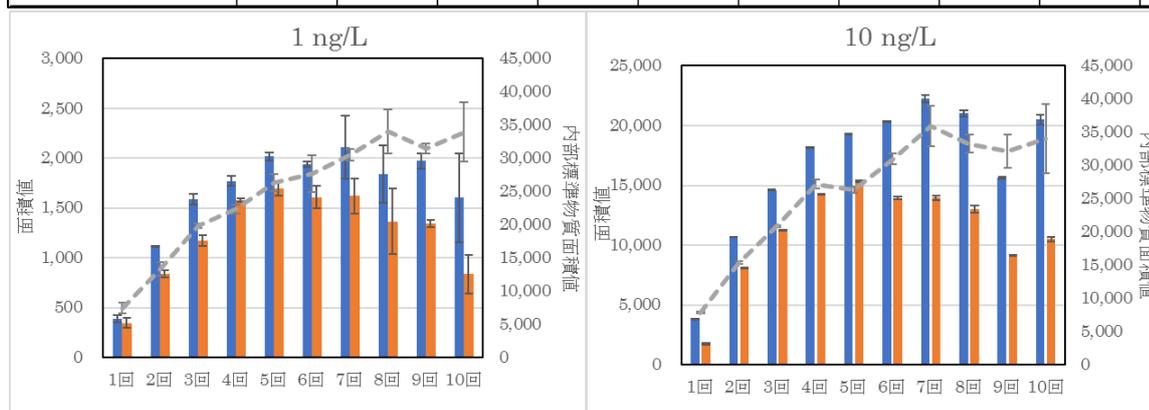


図 2 インジェクション回数の違いによる面積値の比較

(■ : ジェオスミン【左軸】、 ■ : 2-MIB【左軸】、--- : 2,4,6-TCA-d₃【右軸】)

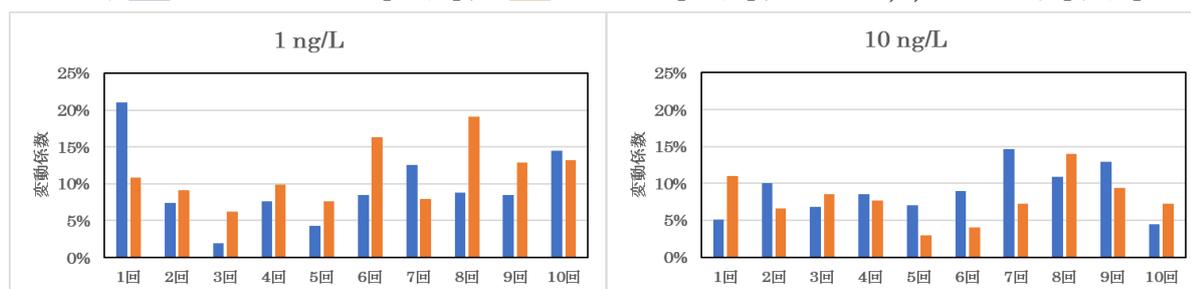


図 3 インジェクション回数の違いによる変動係数の比較

(■ : ジェオスミン、 ■ : 2-MIB)

ン回数 7 回までは回数の増加と共に面積値も増加傾向であった。図 3 より、変動係数はジェオスミン 1 ng/L でインジェクション回数が 1 回を除き 20%以内であったが、変動係数が 10%以内であったのは 2～5 回であった。分析時間や面積値、変動係数などの結果から、今後の分析ではインジェクション回数は 5 回で行うこととした。

2) 検量線評価結果

検量線評価の結果を表 5 に示す。

ジェオスミン、2-MIB 共にキャリアオーバーは確認されなかった。また、検量線各点の真度及び精度は、ジェオスミン、2-MIB 共に検量線評価の目標値を満たしていた。このことから、この検量線条件により妥当性評価を行った。

表 5 検量線評価結果

	ジェオスミン		2-MIB	
キャリアオーバーの確認	<1 ng/L		<1 ng/L	
	ジェオスミン		2-MIB	
濃度 (ng/L)	真度	精度	真度	精度
1	95%	6.0%	101%	7.0%
2	101%	1.1%	99%	1.0%
5	101%	2.5%	100%	3.1%
10	100%	0.6%	100%	0.7%

3) 妥当性評価結果

実施した妥当性評価の結果について、真度、併行精度、室内精度を表 6 に示す。いずれの項目も表 3 のガイドラインの目標値を満たしていたため、本試験法に妥当性があると確認できた。

表 6 評価結果

検査対象物質	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ジェオスミン	107	5.0	8.1
2-MIB	103	5.0	1.6

4 まとめ

かび臭物質の分析法として HS 法での分析を検討した結果、分析時間や感度、精度の点からインジェクション回数は 5 回と設定した。また、妥当性評価を実施した結果、検量線評価結果、真度、併行精度及び室内精度は妥当性評価ガイドラインにおける目標を満たし、妥当性が確認された。

以上の結果から、当所がかび臭物質を分析する場合、HS 法で対応可能となった。HS 法の導入により問題点であった前処理時間が 6 時間から 30 分に短縮、汚染等の懸念があるジクロロメタンを使わない試験法での分析が可能となった。

5 参考文献

- 1) 日本水道協会, 上水試験方法 2001
- 2) 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, 平成 15 年厚生労働省告示第 261 号
- 3) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン, 平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添