

## LCMS-8050RXを用いた 水道水中のハロ酢酸類9成分の定量分析

青野 佑亮、中森 真子

### ユーザーベネフィット

- ◆ 脱塩素処理のみの簡便な前処理で、ハロ酢酸類9成分が1サイクル15分で分析可能です。
- ◆ ハロ酢酸類9成分を2 µg/Lで検出することができます。
- ◆ 妥当性評価ガイドラインに準拠した良好な再現性・回収率で分析可能です。

### ■はじめに

水道水中のハロ酢酸類は、浄水処理によって生成する消毒副生物です。日本では「水質基準に関する省令」<sup>1)</sup>の中で水質基準項目としてモノクロ酢酸 (MCAA)、ジクロ酢酸 (DCAA)、トリクロ酢酸 (TCAA) の3項目が設定されています。(基準値 MCAA : 0.02 mg/L、DCAA : 0.03 mg/L、TCAA : 0.03 mg/L)。また、要検討項目としてプロモクロ酢酸 (BCAA)、プロモジクロ酢酸 (BDCAA)、ジプロモクロ酢酸 (DBCAA)、プロモ酢酸 (MBAA)、ジプロモ酢酸 (DBAA)、トリプロモ酢酸 (TBAA) の6項目が設定されており、これらは、水質管理上、測定および留意されています。

国外においては、2020年にEUが日本の水質基準項目である3成分にMBAA、DBAAを加えたハロ酢酸5成分を規制対象とする指令を発効しました<sup>2)</sup>。

ハロ酢酸類の分析には、溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフィー質量分析法や液体クロマトグラフィー質量分析法などが用いられます。特に液体クロマトグラフィー質量分析法は必要な前処理が脱塩素処理のみであり、効率のよい測定が可能です。

本アプリケーションニュースでは、「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」<sup>3)</sup>を参考に、トリプル四重極質量分析計LCMS-8050RX (図1)を用いてハロ酢酸類9成分を分析した事例をご紹介します。



図1 LCMS™-8050RXおよびCoreSpray

### ■ハロ酢酸類9成分混合標準溶液による MRMクロマトグラムおよび検量線

表1に分析条件、表2にMRMトランジションを示します。図2にハロ酢酸類9成分の各2 µg/L濃度におけるMRMクロマトグラム、図3に各2-30 µg/L濃度範囲における5点の絶対検量線を示します。

9成分すべてにおいて2 µg/Lから検出でき、80-120%の高い真度および併行精度 (濃度%RSD)、10%以内の良好な再現性が確認できました (表3)。また、各検量線の寄与率 ( $r^2$ ) は0.999以上となり、良好な直線性が確認できました (図3)。

表1 分析条件

[HPLC Conditions] (Nexera™ X3)	
Column	: Shim-pack™ GIST-HP C18* (150 mm × 3.0 mm I.D. 3 µm)
Mobile phases	: A) 0.2 % Formic acid-Water B) 0.2 % Formic acid-Methanol
Time program	: B. conc. 1 % (0 min) - 100 % (7-11 min) - 1 % (11.01-15 min)
Flow rate	: 0.5 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 20 µL
[MS Conditions] (LCMS-8050RX)	
Ionization	: ESI (Negative)
DL temp.	: 150 °C
Block heat temp.	: 100 °C
Interface temp.	: 130 °C
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Heating gas flow	: 5 L/min
Drying gas flow	: 15 L/min

\*P/N: 227-30040-05

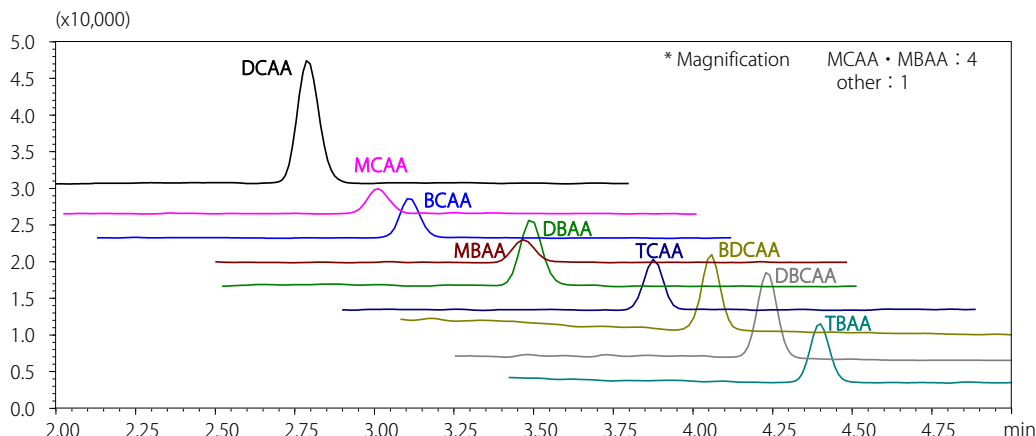


図2 ハロ酢酸類9成分のMRMクロマトグラム (各2 µg/L)

表2 各成分のMRMトランジション

化合物	極性	MRM トランジション	化合物	極性	MRM トランジション
MCAA	(-)	93.00 > 34.90	DBAA	(-)	262.80 > 172.80
DCAA	(-)	127.00 > 83.00	BDCAA	(-)	252.80 > 162.90
TCAA	(-)	161.00 > 116.90	DBCAA	(-)	296.80 > 206.80
MBAA	(-)	182.90 > 78.90	TBAA	(-)	340.70 > 250.80
BCAA	(-)	218.90 > 128.90			

表3 標準試料の繰り返し結果 (2 µg/L, n=5)

化合物	平均真度 (%)	併行精度 (濃度%RSD)	化合物	平均真度 (%)	併行精度 (濃度%RSD)
MCAA	101.6	3.8	DBAA	94.8	3.8
DCAA	103.3	3.7	BDCAA	99.6	3.7
TCAA	93.3	3.8	DBCAA	99.0	4.3
MBAA	84.4	5.2	TBAA	97.6	2.4
BCAA	101.0	4.3			

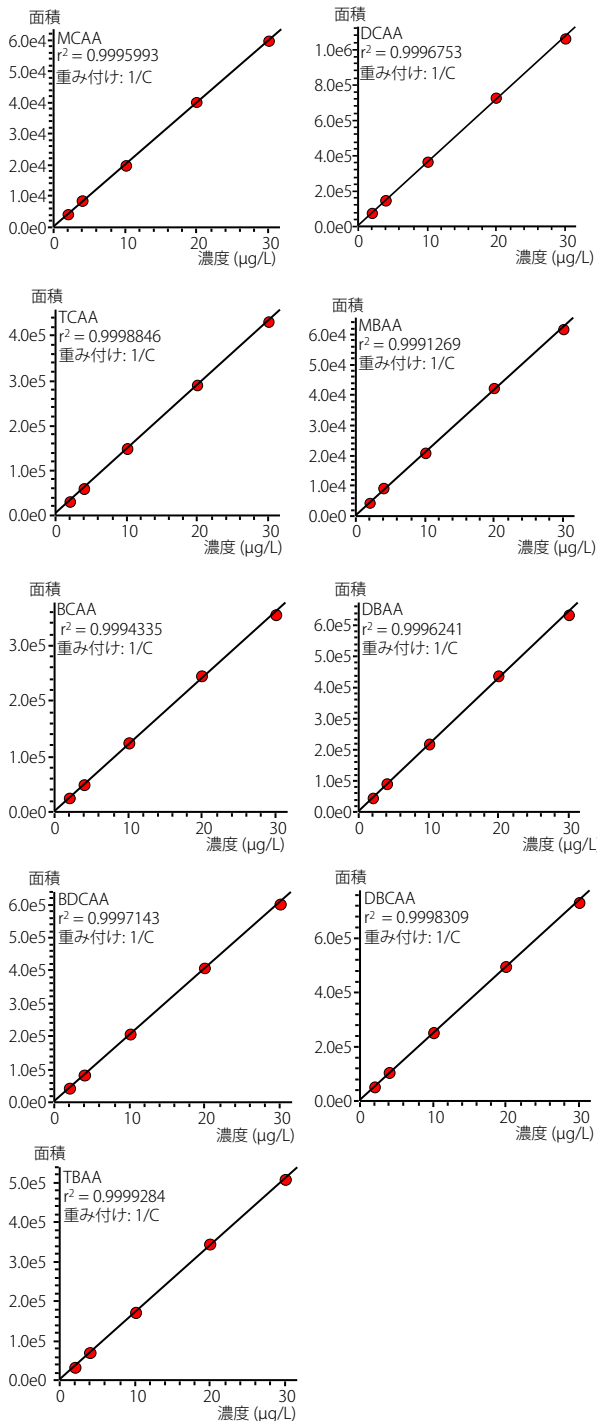


図3 各成分の検量線

LCMS、Nexera、およびShim-packは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

## ■ 水道水による妥当性評価試験

水道水に脱塩素剤としてアスコルビン酸ナトリウムを添加しブランク溶液としました。また、ブランク溶液にハロ酢酸類の混合標準溶液を2 µg/L濃度になるよう添加し、それぞれ測定しました。

9成分いずれも併行精度 (濃度%RSD) 10%以内、回収率 80-120%の良好な結果を得ることができました (表4)。

表4 水道水への添加回収試験結果 (n=5)

化合物	併行精度 (濃度%RSD)	回収率 (%)	化合物	併行精度 (濃度%RSD)	回収率 (%)
MCAA	7.8	100.0	DBAA	3.2	97.2
DCAA	1.6	109.6	BDCAA	3.3	99.3
TCAA	2.9	88.5	DBCAA	2.9	96.6
MBAA	8.4	99.7	TBAA	3.7	98.5
BCAA	4.3	111.5			

## ■ まとめ

水質基準項目および要検討項目に設定されているハロ酢酸類9成分をLCMS-8050RXを用いて15分で同時分析しました。

結果、すべての成分が2 µg/Lにて十分な感度が得られ、検量線範囲2-30 µg/Lにおいて良好な直線性が得られました。また、水道水試料に対する添加回収試験 (n=5) においても、併行精度 (濃度%RSD) 10%以内、回収率80-120%の良好な結果が得られ、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン<sup>4)</sup>に準拠した精度・再現性の良い分析を実施できることが確認できました。

### <参考文献>

- 1) 水質基準に関する省令 (平成15年5月30日 厚生労働省令第101号、平成27年3月2日改正 厚生労働省令第29号)
- 2) DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption
- 3) 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7月22日厚生労働省告示第261号、令和6年3月21日改正 厚生労働省告示第99号)
- 4) 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 平成29年10月18日付け 薬生水発1018第1号)