

短報

高速液体クロマトグラフを用いたホルムアルデヒド迅速分析法の

環境水への適用可能性検討

秦弘一郎・古閑豊和

既存の分析法に比べてより迅速な環境水のホルムアルデヒド測定法の確立を目的として、水道水質検査方法に追加された高速液体クロマトグラフ法を適用した。その結果、既存の分析法に比べて時間を短縮できることが確認された。本法の検出下限値及び定量下限値は河川水に対してはそれぞれ1.55 µg/L、3.99 µg/Lであり、海水に対しては0.351 µg/L、0.903 µg/Lであった。この値は、本法が河川及び湖沼における生物特Aの指針値である1000 µg/L及び海域における生物特Aの指針値である30 µg/Lを十分に評価できることを示している。また、河川水及び海水におけるホルムアルデヒドの添加回収試験の結果、回収率は105%及び95.2%となり、当該分析法の環境水への適用が可能であることが確認された。本法を福岡県の大牟田市内で採取した河川水及び有明海で採取した海水に適用したところ、全ての試料においてホルムアルデヒドは検出されなかった。

[キーワード：ホルムアルデヒド、水生生物の保全に係る要監視項目、高速液体クロマトグラフ]

1 はじめに

ホルムアルデヒドは接着剤や防腐剤の成分として広く用いられている物質で、シックハウス症候群の原因物質や、国際がん研究機関によりヒトに対する発がん性が認められるとされるグループ1に分類されている。そのため、公共用水域に排出されることにより人の健康や生活環境に被害を生ずるおそれがある物質として水質汚濁防止法の指定物質に定められ、水道法においても第4条の規定に基づき水質基準が定められている。

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いるホルムアルデヒド測定の公定法¹⁾ は前処理に約3時間を要し、また、GC/MSでの測定に1検体あたり30分程度を要する。そのため、利根川水系ホルムアルデヒド水質事故のような緊急事態に備えて、より迅速な分析方法が求められている²⁾。

一方で、平成28年3月30日に改正された水道水質の検査方法では高速液体クロマトグラフ分析計 (HPLC) を用いる分析法が示されている³⁾。この方法は、前処理にかかる時間が30分程度、1検体あたりのHPLCにおける分析時間が20分程度と、従来の測定法と比べて短い。

本報は、環境水中のホルムアルデヒドの迅速な分析法としてHPLCを適用し、さらに水生生物の保全に係る要監視項目の中で最も厳しい生物特Aの指針値(河川：1000 µg/L、海域：30 µg/L)まで測定できることを目標とした。以下に

その詳細を報告する。

2 実験方法

2・1 試薬及び試料

精製水はLC/MS用(関東化学株式会社)を使用し、クロマトグラム中にホルムアルデヒドに由来するピークがないことを確認した(図1-a)。アセトンとヘキサンは残留農薬・PCB試験用(和光純薬工業株式会社)を用い、アセトニトリルはLC/MS用(和光純薬工業株式会社)を用いた。リン酸は特級(関東化学株式会社)、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)は特級試薬(和光純薬工業株式会社)を用いた。ホルムアルデヒドの標準原液は、化学分析用(1000 mg/Lメタノール溶液、関東化学株式会社)を用い、メタノールはPrimepure(M, Org)規格(関東化学株式会社)のものを用いた。

定量下限値及び検出下限値の算出並びに添加回収試験に用いた環境水は、河川水については平成29年4月に福岡県保健環境研究所近傍の御笠川水系大佐野川で採取した試料を用い、海水については平成29年4月に有明海(大牟田沖)で採取した試料を用いた。河川水、海水のそれぞれの試料について、クロマトグラム中にホルムアルデヒドに由来するピークがないことを確認した(図1-b, c)。

また、実試料の測定には県内で採取された5河川(大牟田川、諏訪川、堂面川、白銀川、隈川)、9検体及び1海域(有明海)、10検体を用いた。

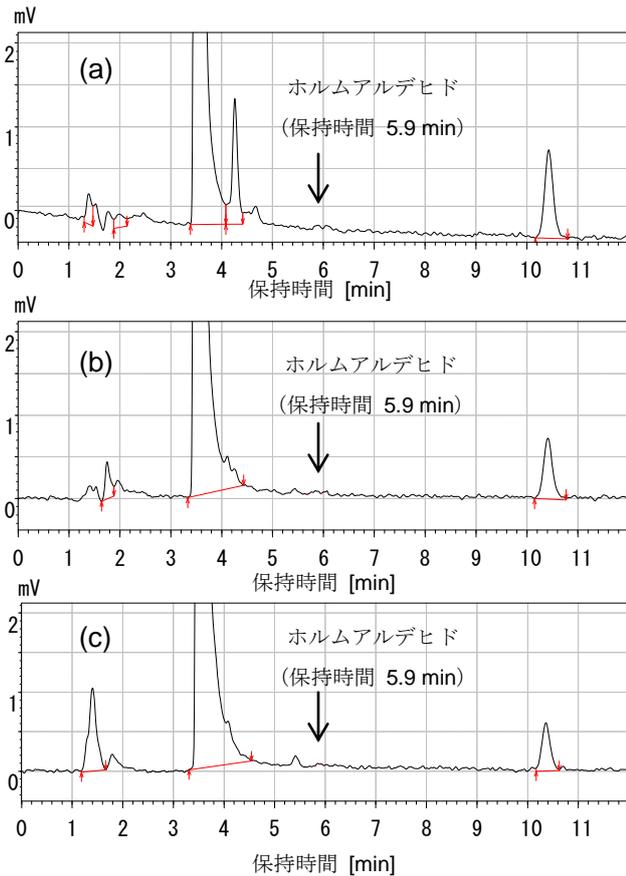


図1 精製水(a)、河川水(b)及び海水(c)試料のHPLCクロマトグラム

2・2 装置

分析は高速液体クロマトグラフ分析装置(株式会社島津製作所、LC-10AD)を用いて行った。測定条件を表1に示す。

表1 測定条件

カラム	Inert Sustain C18 (3 μ m, 4.6 \times 150 mm)
移動相	精製水/アセトニトリル = 50/50 (v/v%)
流量	1 mL/min
検出器	UV検出器 (360 nm)
オープン温度	40 $^{\circ}$ C

2・3 操作

アセトン及びヘキサンで洗浄し自然乾燥したスピッツ管に検水10 mLを分取し、リン酸水溶液(1+4)を0.2 mL加えて攪拌した。その後、アセトニトリルで1 g/Lに調製したDNPH溶液0.5 mLを加えて攪拌し、誘導体化を行った。20分間静置したのち、HPLC用バイアルに封入し分析に供した。

3 結果と考察

3・1 検量線

2・1の標準原液を10 μ g/Lとなるようにメタノールで希釈した後、ホルムアルデヒド濃度が3、5、10、20、50、100、200、500 μ g/Lとなるように精製水で希釈し、標準試料とした。

河川水測定用の検量線は、10 μ g/Lから500 μ g/Lまでの濃度範囲の標準試料を用いた。また、海水測定用の検量線は、3 μ g/Lから100 μ g/Lまでの濃度範囲の標準試料を用いた。それぞれの検量線を図2に示す。それぞれの検量線について、設定した濃度範囲において決定係数 $R^2 = 0.995$ 以上で良好な直線性が得られた。

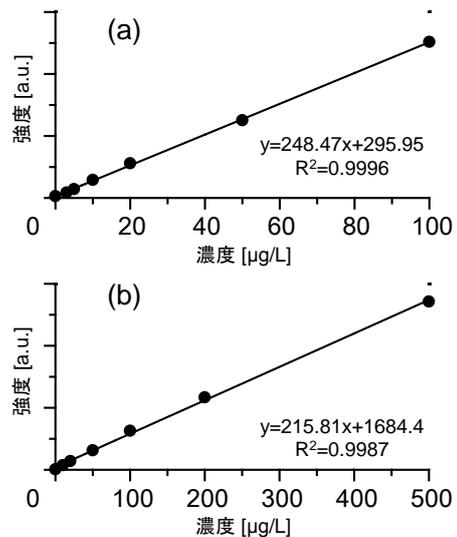


図2 検量線

(a) : 低濃度用、(b) : 高濃度用

3・2 検出下限値と定量下限値

化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)⁴⁾に基づいて当該分析方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)を算出した。

精製水に対して10 μ g/Lとなるようにホルムアルデヒド標準液を添加した試料のクロマトグラムを図3に示す。クロマトグラムには測定の妨害となるようなピークは見られなかった。

河川水及び海水試料のMDL及びMQLを算出するために、10 mLの河川水及び海水試料に、それぞれS/N比が10程度となるようにホルムアルデヒドを100 ng及び30 ng添加して分析を行った。結果について表2に示す。河川水試料に対するMDLは1.55 μ g/L、海水試料に対するMDLは0.351 μ g/Lと算出された。また、河川水試料に対するMQLは3.99 μ g/L、海水試料に対するMQLは0.903 μ g/Lとなった。このことから、本法は河川の及び湖沼の生物特Aの指針値である1000 μ g/L及び海域における生物特Aの指針値である30 μ g/Lを十分に評価できる方法であることが確認された。

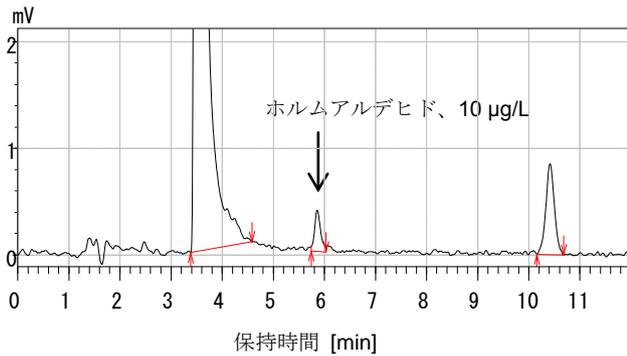


図3 ホルムアルデヒド添加精製水(10 µg/L)のHPLCクロマトグラム

表2 検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)

試料	河川水	海水
試料量(mL)	10	10
注入液量(mL)	0.01	0.01
結果(µg/L)		
	1	10.9
	2	10.2
	3	9.96
	4	9.84
	5	9.71
	6	9.92
	7	10.2
平均値(µg/L)	10.1	3.17
標準偏差	0.399	0.0903
変動係数(%)	3.95	2.85
MDL(µg/L)	1.55	0.351
MQL(µg/L)	3.99	0.903

3・3 添加回収試験

化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)⁴⁾に基づいてMDLの30倍程度の濃度での添加回収試験を行った。10 mLの河川水試料及び海水試料に、ホルムアルデヒドをそれぞれ0.5 µg及び0.1 µg添加した試料(n=7)を作成し、分析に供した。結果を表3に示す。河川水及び海水の回収率はそれぞれ105及び95.2%となり、当該分析法の環境水への適用が可能であることが確認された。

表3 添加回収試験結果

試料	試料量(mL)	添加量(µg)	試験数	検出濃度(µg/L)	回収率(%)	標準偏差
河川水	10	0.5	7	52.6	105	1.67
海水	10	0.1	7	9.52	95.2	0.96

3・4 県内河川・海域のホルムアルデヒド測定

県内で採取された河川の9検体及び海域の10検体を本法により分析した。すべての検体でホルムアルデヒドは検出下限値未満であった。

4 まとめ

HPLCを用いたホルムアルデヒドの迅速分析法について検討した結果、河川水試料及び海水試料に対するMDLはそれぞれ1.55 µg/L及び0.351 µg/L、MQLはそれぞれ3.99 µg/L及び0.903 µg/Lと算出され、本法が河川及び海域における生物特Aの指針値を十分に評価できる方法であることが確認された。添加回収試験の結果、河川水及び海水の回収率は105及び95.2%となり、当該分析法の環境水への適用が可能であることが確認された。

文献

- 1) 環境省：水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について 付表2、環境省通知環水企発031105001号、環水管発031105001号、平成15年11月5日。
- 2) 金見拓：利根川水系ホルムアルデヒド水質事故の概要と提起された課題、日本リスク研究学会、23(2)、57-64、2013。
- 3) 厚生労働省：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 別表19の2、厚生労働省告示第261号、平成15年7月22日。
- 4) 環境省：化学物質実態調査の手引き(平成27年度版)、平成28年3月。

(英文要旨)

Rapid analysis of formaldehyde in environmental water using high performance liquid chromatography

Koichiro HATA and Toyokazu KOGA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences, Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

High performance liquid chromatography was applied to rapid analysis of formaldehyde in environmental water. The pretreatment time for this method was several tens of minutes, which was much shorter than that for a conventional method. The method detection limit and method quantification limit for river water were 1.55 $\mu\text{g/L}$ and 3.99 $\mu\text{g/L}$, respectively. The corresponding figures for seawater were 0.351 $\mu\text{g/L}$ and 0.903 $\mu\text{g/L}$, respectively. Recoveries of formaldehyde from spiked river and seawater samples were 105% and 95.2%, respectively. The method was applied to river water from Omuta city and seawater from the Ariake Sea, both in Fukuoka Prefecture, and formaldehyde was not detected.

[Key words ; Formaldehyde, HPLC]