

短報

水道原水中のヘキサメチレン テトラミン分析法の検討

上村 仁

Analytical method of hexamethylenetetramine in raw water.

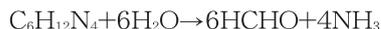
Hitoshi UEMURA

はじめに

平成24年5月15日、埼玉県企業局の利根川水系の河川水を原水とする浄水場において定期水質検査を実施したところ、浄水から水道水質基準(0.08mg/l)に近い濃度(0.045mg/l)のホルムアルデヒドが検出された。監視体制を強化していたところ、水道原水中のホルムアルデヒド生成能の上昇により浄水のホルムアルデヒド濃度が水道水質基準を超過するおそれが生じた。このため、5月18日からオゾン及び生物活性炭等の高度浄水処理設備を有しない利根川水系の浄水場で取水を制限又は停止する措置をとった。この結果、5月19日には大規模な断水(千葉県内の5市で36万世帯、87万人)が発生した¹⁾。

ホルムアルデヒドが検出された原因を究明するため、厚生労働省と環境省は5月21日に「利根川水系における取水障害に係る水質事故原因究明連絡会議」を開催し、調査を行った。国立医薬品食品衛生研究所による検討で、ホルムアルデヒド生成の原因物質としてヘキサメチレンテトラミン(以下、HMT)の強い関与が示唆された。また、国立保健医療科学院は、HMTが原因物質であった場合、利根川水系に流入した原因物質の量は0.6~4t程度と推計した²⁾。

HMTは図1のような構造を持つ無色の固体で、水に溶けやすく(20℃で895g/l)、加水分解により次式のようにホルムアルデヒドとアンモニアを生成する。



HMTは合成樹脂の硬化促進剤、農薬の有効成分を安定させる補助剤、ゴム加硫促進剤、発泡剤、医薬品原料、火薬原料として使われているほか、有毒ガスであるホスゲンの吸収剤としても用いられており、国内生産量・輸入量は約5500トン(2009年)である³⁾。海外では食品の保

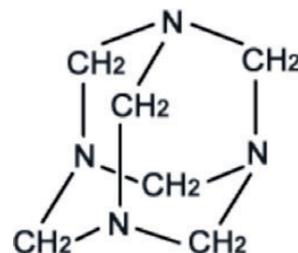


図1 HMTの構造式

存料として、イクラなどの魚卵加工品やチーズなどに添加される場合があるが、わが国では、食品衛生法によって食品添加物としての使用は認められていない。今回の水質事故では、水道原水に混入したHMTが浄水場における浄水過程(塩素処理)において加水分解し、ホルムアルデヒドが生じたものと考えられた。

HMTの分析方法については、国立医薬品食品衛生研究所で原因物質の究明の際に構築した分析法を小林らが発表している⁴⁾。また、金見らもLC/MS/MSによる分析法を発表している⁵⁾。これらの分析法はいずれも河川水をフィルターろ過後、抽出操作なしで直接LC/MS/MSに導入する方法である。時間を要する前処理操作がないため分析に要する時間は非常に短くて済み、健康危機管理事案発生時の緊急検査には適した方法であるといえる。しかし、平常時における低い濃度レベルを把握するためには感度が不足する可能性がある。そこで、平常時の河川水中のHMT濃度を測定するための高感度分析法を検討した。1molのHMTから理論上最大6molのホルムアルデヒドが生成する。定量下限値(8μg/l)のホルムアルデヒドを生成させるHMTの濃度は6.2μg/lと考えられるため、この濃度を十分に下回るHMTの定量下限値が得られる分析法の確立を目指した。

方法

1. 試薬

HMTは和光純薬社製(試薬特級)を標準物質として使用した。メタノールは和光純薬社製の残留農薬試験用(5000倍)を、アセトニトリルは和光純薬社製のLC/MS用を、蒸留水は和光純薬社製のHPLC用を、ギ酸アンモニウムは和光純薬社製の特級試薬を、塩酸は和光純薬社製のアミノ酸自動分析用を使用した。抽出用固相カートリッジとしては、いずれもウォーターズ社製HLB plus, tC18, AC-2, MCX plusで検討した。

2. 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表1に示した。

表1 装置及び測定条件

HPLC カラム	Acquity UPLC (ウォータース社製) Acquity UPLC BEH HILIC (2.1mm i.d. × 100mm, 1.7 μ m)
カラム温度 移動相	40°C A:150mM ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリル(95:5) B:アセトニトリル A(5%)→(3分)→A(80%)(4.5分間保持)
流速 注入量	0.32ml/分 5 μ l
MS イオン化法 キャピラリー電圧 コーン電圧 コリジョンエネルギー MRM trace	Xevo TQ MS (ウォータース社製) ESI(ポジティブモード) 0.5kV 28V 14eV 141→112

3. 試験溶液の調製

試料水500ml(MCX抽出の際は塩酸酸性, その他の場合は中性)を20ml/分の流速で固相カートリッジに通水後, 固相カートリッジに窒素ガスを40分程度通気して乾燥させた. 通水方向とは逆方向に5mlの溶出溶媒(MCXでは5%アンモニア水含有メタノール, その他の固相カートリッジの場合はメタノール)を流し, 溶出液を5mlメスフラスコに受け, メタノールで5mlにメスアップして試験溶液とした.

4. 河川水試料

相模川水系の河川水を2012年11月に16ヶ所で採水した. 採取した検体は分析まで4°Cの冷蔵室で保管した.

結果と考察

1. HPLC用分析カラムの検討

C18系カラム(ウォータース社製 Acquity UPLC BEH C18; 2.1mm i.d. × 100mm, 1.7 μ m)及び親水性相

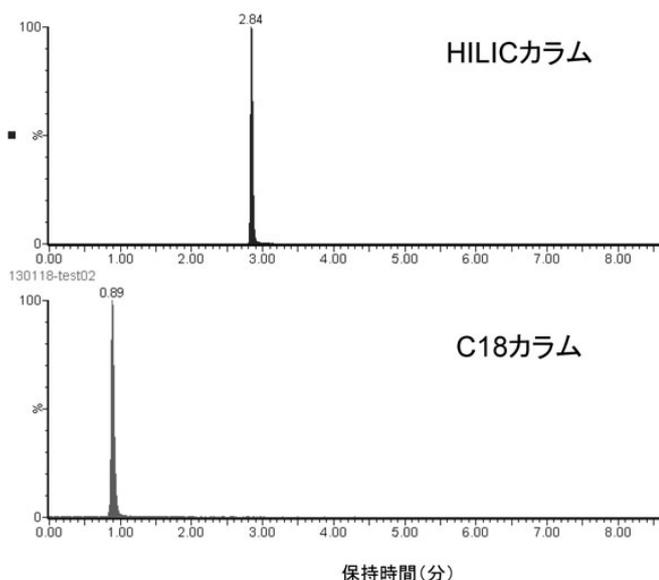


図2 HMTのクロマトグラム

互(HILIC)カラム(ウォータース社製 Acquity UPLC BEH HILIC; 2.1mm i.d. × 100mm, 1.7 μ m)を用いて比較を行った. クロマトグラムを図2に示した. C18カラムでは保持時間が0.89分であり, HMTはほとんどカラムに保持されなかった. 一方HILICカラムを使用した場合には保持時間は2.84分となり, ピーク形状も良好であった. カラムに保持されることによって, HMTが他の夾雑物と同時に流出してくることが回避され, イオンサプレッションの影響を受けにくくなり, より正確な定量が可能になると考えられた.

2. 抽出用固相カートリッジの検討

0.1 μ g/lの標準溶液を調製し, 4種の固相カートリッジを用いて固相抽出を行い, 回収率及び変動係数を比較した. 結果を表2に示した. 回収率, 変動係数ともMCXが最も良好であった.

表2 各種固相による回収率, 変動係数 (n=5)

	HLB	tC18	AC-2	MCX
回収率(%)	0.426	61.0	0.474	68.8
変動係数(%)	17.8	12.3	28.6	2.55

3. 定量下限値

抽出固相にMCXを, 分析カラムにHILICを用い, 0.1 μ g/lの標準溶液の抽出, 測定を5回繰り返し, 測定値の標準偏差の10倍を定量下限値としたところ, 定量下限値は約0.02 μ g/lと見積もられた. これは既報⁵⁾の定量下限値(1 μ g/l)を下回り, 目標とした定量下限値を十分に満足するものであった.

4. 相模川水系河川水中の存在実態

確立した分析方法を用い, 相模川水系の河川水中のHMT濃度を測定した. その結果, 9ヶ所の河川水から定量下限値以上のHMTが検出され, 最大濃度は0.36 μ g/lであった. 支川よりも相模川本川で濃度が高い傾向が見られた. 既報⁵⁾よりも低い定量下限値が得られたことにより, 既報では全て定量下限値未達となってしまうような相模川水系河川水中のHMTの存在実態を明らかにすることができた. 最大検出濃度である0.36 μ g/lのHMTが浄水処理により全てホルムアルデヒドになった場合でもホルムアルデヒドの水中濃度は0.47 μ g/l程度であり, 水道水質基準(80 μ g/l)に対して十分低濃度であった.

まとめ

水道原水中の微量のHMTを測定するための分析方法について検討した。検体を塩酸性とし、MCXカートリッジで抽出することにより、他の固相カートリッジよりも回収率良くHMTを抽出することが可能であった。分析カラムにHILICカラムを使用することにより、C18系カラムでほとんど保持されなかったHMTをカラムに保持して分離することが可能であった。本分析法で得られた定量下限値は約0.02 $\mu\text{g/l}$ と見積もられ、既報を十分下回り、低濃度まで測定が可能な分析法であった。相模川水系河川水中のHMT濃度を測定したところ、16検体中9検体から定量下限値以上のHMTが検出され、最大濃度は0.36 $\mu\text{g/l}$ であった。ごく微量ながら水道原水がHMTを含有していることが判明したが、この濃度のHMTから生成されるホルムアルデヒドの濃度は基準に対して十分に低いことがわかった。

(平成25年8月1日受理)

文献

- 1) 厚生労働省：平成24年度水道技術管理者研修資料
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/tantousya/2012/dl/01_1_07.pdf>
- 2) 厚生労働省：Press Release
<<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r9852000002cd75-att/2r9852000002cdb1.pdf>>
- 3) 環境省：リスクコミュニケーションのための化学物質ファクトシート2011年版
<<http://ceis.sppd.ne.jp/fs2011/factsheet/data/1-258.html>>
- 4) 小林憲弘，杉本直樹，久保田領志，野本雅彦，五十嵐良明：利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定，水道協会雑誌，81(7)，63-68 (2012)
- 5) 金見拓，阿部進，土屋かおり，小林康浩，今井春江，小山祐樹ほか：ヘキサメチレンテトラミンの浄水処理過程での挙動，水道協会雑誌，81(10)，28-34 (2012)