

Technical Report

環境分析向けGC-MS一斉分析用データベースのための固相抽出法の開発

Development of Solid-Phase Extraction Method for Simultaneous Analysis of Semi-Volatile Organic Compounds Using a GC-MS Database System

陣矢 大助¹

Abstract:

多様な化学物質による環境汚染が問題となる中、より効率的な多成分同時分析法が求められている。GC-MSで測定できる半揮発性化学物質 (SVOC) を迅速かつ網羅的に測定可能な「全自動同定・定量データベース (AIQS-DB)」は、SVOC多成分同時分析法の有効な手段の一つである。AIQS-DBを環境水試料に適用するためのSVOC網羅的抽出法として、従来ジクロロメタン液々抽出法が用いられてきたが、本研究では、より溶媒使用量の少ない固相抽出法によるSVOC網羅抽出を検討し、AIQS-DBと組合せた水試料中SVOC網羅分析法を開発したので報告する。

Keywords: GC-MS, SVOC, simultaneous multi-residue analysis, solid-phase extraction, AIQS-DB

1. はじめに

今日の産業社会は多種の化学物質の使用により支えられている。例えば欧州共同体の既存化学物質目録には10万種以上が登録され¹⁾、生産量も全世界で年間約3億トンと言われている²⁾。これら多種かつ大量に使用される化学物質は、その一部が製造・使用や廃棄の過程で環境中に放出され、微量かつ多様な物質による環境汚染を引き起こしている。そしてこの問題に対処するため、より効率的な多成分同時分析法が求められている。

「全自動同定・定量データベース (Automated Identification and Quantification System with a Database, AIQS-DB)」は³⁻⁵⁾、キャピラリカラムGC-MSで測定可能な半揮発性化学物質 (SVOC) のマススペクトル・保持時間・検量線の各データベースを用いて試料の測定データを解析し、約1000種の登録物質を同定・定量する手法である。同法は標準物質を用いることなくSVOCを網羅測定できる迅速・低環境負荷な多成分同時測定法であるが、試料の前処理工程を含まないため、試料分析への適用にはSVOCの網羅的抽出法が必要となる。

従来、水試料中SVOCの網羅的抽出法としては、ジクロロメタン液々抽出 (DCM-LLE) 法が主に用いられてきた^{6,7)}。一方、溶媒使用量の少ない固相抽出 (SPE) 法については、フェノール類や農薬類等の物質群毎の一斉分析法や複数物質群の一斉分析の報告はあるものの、GC-MSで測定可能な幅広い種類のSVOCの網羅抽出に適用した例はあまりなかった。SPE法によるGC-MS測定対象SVOCの網羅抽出が可能となれば、これをAIQS-DBと併用することで、より環境負荷の少ないSVOC網羅分析の実現が期待できる。

そこで本研究では、GC-MSで測定可能なSVOCを水試料から網羅的に抽出するSPE条件を検討し、これをAIQS-DBと組み合わせることで、低環境負荷な水試料のSVOC網羅分析法を開発したので報告する⁸⁾。

2. 実験

試薬と材料

化学物質標準品は、関東化学製、和光純薬工業製、林純薬工業製、Wellington Laboratories社製及びSigma-Aldrich Japan社製を、GC-MS測定用内標準物質 (IS) は、島津GLC (株) 製 Custom Internal Standardを用いた。塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウム (関東化学製特級試薬) は電気炉にて700℃で6時間加熱処理して用いた。水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ギ酸、酢酸、酢酸ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム (いずれも関東化学製特級試薬) を用いて1 mol/L (pH 7.0) の他、pH 3.0、4.0、6.0、8.0、10.0及びpH 11.0の各緩衝液を調製した。精製水は、超純水製造装置 (Milli-Q Advantage、日本ミリポア社製) の精製水を固相抽出ディスク Empore XD及び同Activated Carbon (各47 mm径、3M社製) に通して用いた。

モデル化合物

対象SVOC群の代表物質として、幅広い物理化学的性質 (沸点145℃~536℃、極性 $\log P_{ow}$ -0.65~15.07) を持つ「モデル化合物 (MC)」(57物質群計202物質) を検討に用いた (Table 1)。

Table 1 Model compounds

No.	Compounds	No.	Compounds	No.	Compounds	No.	Compounds
1.	<i>Aliphatic HCs</i>	50	Cholesterol	101	2-Nitrophenol	44.	<i>Organochlorine pesticides</i>
1	n-Pentadecane	17.	<i>Phenols</i>	102	4-Nitrophenol	153	Endosulfan I
2	n-Triacontane	51	Phenol	103	4-Methyl-3-nitrophenol	154	Endosulfan II
2.	<i>Halogenated aliphatic HCs</i>	52	1,4-Benzenediol	104	2-Methyl-4,6-dinitrophenol	155	p,p'-DDT
3	1,2-Dibromo-3-chloropropane	18.	<i>Alkyl phenols</i>	31.	<i>Nitroanilines</i>	156	trans-Nonachlor
4	Pentachloroethane	53	2-Methylphenol	105	2-Nitroaniline	45.	<i>Organophosphorus pesticides</i>
3.	<i>Alcohols</i>	54	3-Methylphenol	106	3-Nitroaniline	157	DDVP
5	2-Heptanol	55	2,4-Dimethylphenol	107	4-Nitroaniline	46.	<i>Organothiophosphorus pesticides</i>
6	1-Octanol	56	2,6-Dimethylphenol	108	2,4-Dinitroaniline	158	Butamifos
7	1-Nonanol	57	4-tert-Butylphenol	32.	<i>Nitrosoamines</i>	159	Chlorpyrifos
8	Benzyl alcohol	19.	<i>Halogenated phenols</i>	109	N-Nitrosodiethylamine	160	Diazinon
4.	<i>Halogenated alcohol</i>	58	2-Chlorophenol	110	N-Nitroso-di-n-butylamine	161	Diazinon oxon
9	1,3-Dichloro-2-propanol	59	3-Chlorophenol	111	N-Nitrosomorpholine	162	EPN
5.	<i>Ethers</i>	60	2-Chloro-6-methylphenol	112	N-Nitrosopiperidine	163	Fenitrothion (MEP)
10	Bis(2-chloroethoxy)methane	61	4-Chloro-3-methylphenol	113	N-Nitrosopyrrolidine	164	Fenitrothion oxon
11	Bis(2-chloroethyl)ether	62	2,4-Dichlorophenol	33.	<i>Heterocyclic HCs</i>	165	Fenthion
12	Bis(2-chloroisopropyl)ether	63	2,6-Dichlorophenol	114	Benzothiazole	166	Iprobenfos (IBP)
6.	<i>Aromatic ethers</i>	64	2,4,5-Trichlorophenol	115	Safrole	167	Isofenphos
13	4-Chlorophenylphenyl ether	65	2,4,6-Trichlorophenol	116	Carbazole	168	Isofenphos oxon
14	4-Bromophenylphenyl ether	66	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	117	Dibenzothiophene	169	Isoxathion
7.	<i>Ketone</i>	67	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	34.	<i>Other HCs</i>	170	Pyridaphenthion
15	Isophorone	68	Pentachlorophenol	118	Triphenylmethane	171	Tolclofos-methyl
8.	<i>Aromatic ketone</i>	69	Triclosan	35.	<i>Phthalates</i>	47.	<i>Organodithiophosphorus pesticides</i>
16	Acetophenone	20.	<i>Amines</i>	119	Dimethyl phthalate	172	Anilofos
9.	<i>Aliphatic esters</i>	70	ϵ -Caprolactam	120	Dimethylterephthalate	173	Dimethoate
17	n-Butylacrylate	21.	<i>Aromatic amines</i>	121	Di-n-butyl phthalate	174	Disulfoton
18	3-Methoxy-1-butyl acetate	71	Aniline	122	Di-n-octyl phthalate	175	Edifenphos
19	Bis(2-ethylhexyl) adipate	72	2-Methylaniline	123	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	176	Malathion
20	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	73	3,4-Dimethylaniline	124	Butyl benzyl phthalate	177	Methidathion
10.	<i>Sulfonate ester</i>	74	2,6-Diaminotoluene	36.	<i>Phosphates</i>	178	Phenthoate
21	Ethyl methanesulfonate	75	4-Dimethylaminoazobenzene	125	Trimethyl phosphate	179	Piperophos
11.	<i>Benzenes</i>	76	Phenacetin	126	Tris(2-chloroethyl) phosphate	48.	<i>Phenylurea pesticides</i>
22	Benzyl chloride	77	Crotamiton	127	Tributyl phosphate	180	Methyldymron
23	1,2-Dichlorobenzene	78	m-Phenylenediamine	128	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	181	Pencycuron
24	1,3-Dichlorobenzene	79	Diphenylamine	37.	<i>Amide pesticides</i>	49.	<i>Phthalimide pesticides</i>
25	1,4-Dichlorobenzene	22.	<i>Halogenated aromatic amines</i>	129	Bromobutide	182	Captan
26	1,2,4-Trichlorobenzene	80	4-Chloroaniline	130	Napropamide	50.	<i>Pyrazole pesticides</i>
27	Hexachlorobenzene	81	2,4-Dichloroaniline	131	Propyzamide	183	Tebufenpyrad
12.	<i>Biphenyl</i>	82	4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline)	38.	<i>Anilide pesticides</i>	51.	<i>Pyrethroid pesticides</i>
28	Biphenyl	23.	<i>Amino-biphenyl</i>	132	Alachlor	184	Etofenprox
13.	<i>Halogenated biphenyls</i>	83	4-Aminobiphenyl	133	Flutolanil	185	Tefluthrin
29	2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl	84	Benzidine	134	Mefenacet	52.	<i>Thiadiazine pesticides</i>
14.	<i>PAHs</i>	24.	<i>Halogenated amino-biphenyls</i>	135	Mepronil	186	Buprofezin
30	Naphthalene	85	3,3'-Dichlorobenzidine	136	Metalaxyl	53.	<i>Thiadiazole pesticides</i>
31	Acenaphthylene	25.	<i>Aminophenols</i>	137	Pretilachlor	187	Etridiazole (Echloomezol)
32	Acenaphthene	86	m-Aminophenol	138	Thenylchlor	54.	<i>Thiocarbamate pesticides</i>
33	Fluorene	26.	<i>Amino PAHs</i>	39.	<i>Carbamate pesticides</i>	188	Dimepiperate
34	Phenanthrene	87	1-Naphthylamine	139	Carbofuran	189	Esprocarb
35	Anthracene	88	N-Phenyl-1-naphthylamine	140	Fenobucarb	190	Molinate
36	Fluoranthene	89	2-Acetylaminofluorene	141	Isoprocarb	191	Pyributicarb
37	Pyrene	27.	<i>Nitrobenzenes</i>	142	Terbucarb (MBPMC)	192	Thiobencarb
38	Benzo(a)anthracene	90	Nitrobenzene	40.	<i>Chlorobenzene pesticides</i>	55.	<i>Triazine pesticides</i>
39	Chrysene	91	1,3-Dinitrobenzene	143	Chloroneb	193	Atrazine
40	Benzo(b)fluoranthene	92	1,4-Dinitrobenzene	144	Fthalide	194	Dimethametryn
41	Benzo(k)fluoranthene	93	2,4-Dinitrotoluene	41.	<i>Dinitroaniline pesticides</i>	195	Simazine (CAT)
42	Benzo(e)pyrene	94	2,6-Dinitrotoluene	145	Benfluralin	196	Simetryn
43	Benzo(a)pyrene	95	1,3,5-Trinitrobenzene	146	Pendimethalin	56.	<i>Triazole pesticides</i>
44	Perylene	96	2,4,6-Trinitrotoluene	147	Trifluralin	197	Cafenstrole
45	3-Methylcholanthrene	28.	<i>Halogenated nitrobenzenes</i>	42.	<i>Diphenylether pesticides</i>	57.	<i>Other pesticides</i>
46	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	97	4-Chloronitrobenzene	148	Bifenox	198	Dithiopyr
47	Dibenzo(a,h)anthracene	98	2,4-Dichloronitrobenzene	149	Chlornitrofen (CNP)	199	Iprodione
48	Benzo(ghi)perylene	99	Pentachloronitrobenzene	150	Pyriproxyfen	200	Isoprothiolane
15.	<i>Halogenated PAHs</i>	29.	<i>Nitro-PAHs</i>	43.	<i>Nitrile pesticides</i>	201	Pyroquilon
49	2-Chloronaphthalene	100	1-Nitronaphthalene	151	Chlorothalonil (TPN)	202	Tricyclazole
16.	<i>Sterol</i>	30.	<i>Nitrophenols</i>	152	Dichlobenil		

HCs: hydrocarbons; PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons.

固相材

固相材として、取り扱いの容易なカートリッジ型(ルアーデバイス型)を用いた(Table 2)。固相材の種類はオクタデシルシリカ(ODS)固相1種、スチレンジビニルベンゼン(SDB)ポリマー固相2種、親水

性基導入SDBポリマー固相3種及び活性炭(AC)固相1種の7種である。

Table 2 Solid-phase extraction materials studied

Name (manufacturer)	Sorbent	Sorbent weight	Code
SepPak Plus C18 (Waters Corp.)	ODS	360 mg	-
SepPak PS-2 (Waters Corp.)	SDB	265 mg	-
Autoprep PS@Liq (Showa Denko K.K.)	SDB	250 mg	-
Oasis HLB Plus (Waters Corp.)	SDB + N-vinylpyrrolidone	225 mg	-
Aquisis PLS-3 (GL Sciences, Inc.)	SDB + N-vinylacetoamide	200 mg	PLS3
InertSep RP-1 (GL Sciences, Inc.)	SDB + methacrylate	230 mg	-
SepPak AC-2 (Waters Corp.)	Activated carbon	400 mg	AC2

ODS: octadecyl silica; SDB: styrenedivinylbenzene polymer; AC: activated carbon

固相抽出手順

手順をFig. 1 (a) に示す。PLS3及びAC2固相をジクロロメタン、アセトン及び精製水でコンディショニングして加圧型固相抽出装置にセットし、モデル化合物溶液、サロゲート物質溶液及びリン酸緩衝液を添加した試料水1 LをPLS3-AC2連結固相に通水した。通水後、固相を乾燥させ、PLS3をアセトン2 mLとジクロロメタン3 mLで、またAC2をアセトン3 mLでそれぞれ溶出し、溶出液を合わせた。溶出液を窒素気流で約1 mLまで濃縮し、ヘキサン5 mLを加えて脱水したのち、再度1 mL以下まで濃縮して、IS溶液を加えて1 mLに定容し、GC-MSで測定した(Fig. 1 (a))。

ジクロロメタン液々抽出手順

SPE法の比較法としてDCM-LLEを用いた(Fig. 1 (b))。試料水1 Lを1 L分液ロートに取り、リン酸緩衝液及び塩化ナトリウム(海水試料以外)、ジクロロメタンを加え、10分間振とう抽出した(2回)。抽出液を合わせ、少量の無水硫酸ナトリウムで脱水後、約5 mLに濃縮し、ヘキサン1 mLを加えて1 mL以下まで濃縮後、IS溶液を添加して1 mLに定容し、GC-MSで測定した。

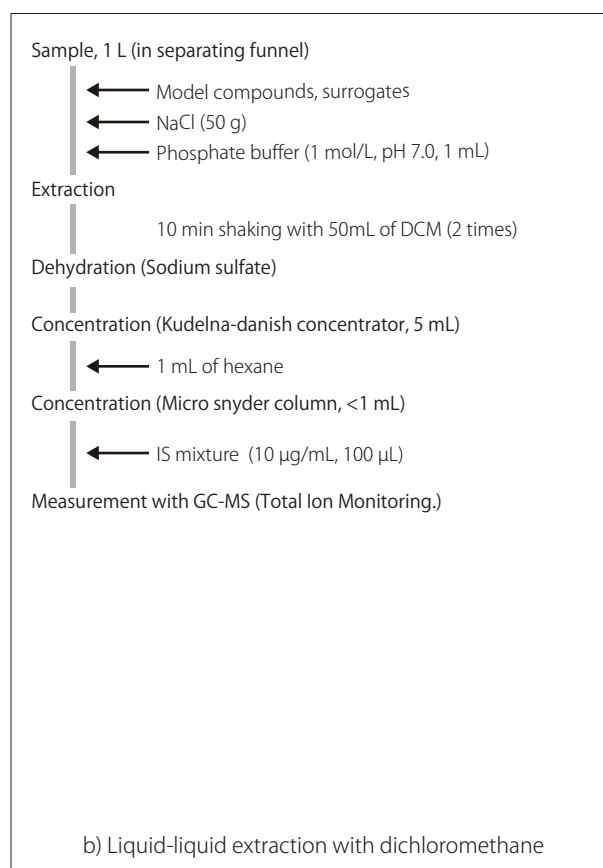
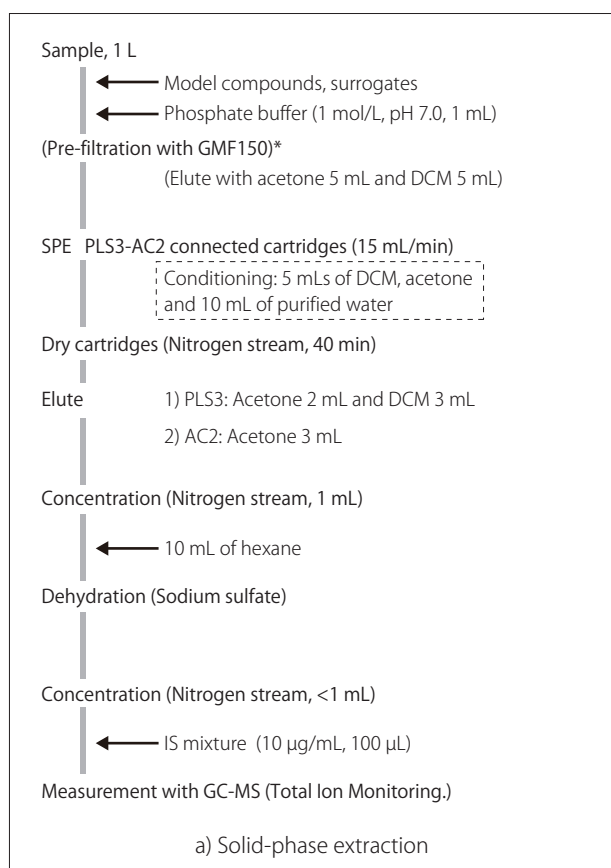


Fig. 1 Procedures of solid-phase extraction and liquid-liquid extraction with dichloromethane.

* Pre-filtration should be performed if needed but not in this study.

GC-MS分析

GC-MS測定には、島津製作所製GCMS-QP2010 Plusを用いた。測定条件をTable 3に示す。MC及びサロゲート物質の定量は、標準溶液 (MC: 0, 0.01, 0.1, 1.0, 10 µg/mL, IS: 1.0 µg/mL) で作成した検量線で行い、次式により回収率を求めた。

$$\text{回収率 (\%)} = 100 \times (A - B) / C$$

A: 添加試料検出濃度 (µg/L)、B: 無添加試料検出濃度 (µg/L)、C: 添加濃度 (µg/L)

Table 3 Analysis Conditions

GC-MS	: GCMS-QP2010 Plus		
Column	: DB-5ms (30 m length, 0.25 mm I.D., df = 0.25 µm)		
[GC]		[MS]	
Injection Temp.	: 250°C	Interface Temp.	: 300°C
Column Oven Temp.	: 40°C (1 min) → (8°C /min) → 310°C (4 min)	Ion Source Temp.	: 200°C
Injection Mode	: Splitless		
Sampling Time	: 1 min	Scan Measurement	
Carrier Gas Control	: He, Linear velocity (40 cm/sec)	Event Time	: 0.3 sec
Injection Volume	: 1 µL	Mass Range	: <i>m/z</i> 45 - 600

固相選択試験及び最適抽出pH検討

網羅的抽出に適した固相材を選択するため、MC添加精製水1 L (0.5 µg/L) を各固相材でそれぞれ抽出し、回収率を比較した。また緩衝液でpHを3.0, 4.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0及び11.0に調整したMC添加精製水1 L (0.5 µg/L) をPLS3-AC2連結固相材で抽出し、最適抽出pHを調べた。なおMCの目標回収率及び目標MDLはそれぞれ50%以上及び0.05 µg/L以下とした。

低濃度添加回収試験

SPE法の抽出性能を評価するため、MC添加精製水1 L (0.1 µg/L, n=7) 及びMC添加海水・河川水・下水処理施設 (STP) 放流水各1 L (0.1 µg/L, 各n=2) をPLS3-AC2連結固相材で分析した。またDCM-LLE法でMC添加精製水 (0.1 µg/L, n=2) を分析し、SPE法と比較した。

AIQS-DBと組合せた無添加実試料分析

SPE法とAIQS-DBの組み合わせによるSVOC網羅的抽出法の有効性を実証するため、本SPE法とDCM-LLE法で実試料 (海水、河川水及びSTP放流水) を分析し、島津製作所製AIQS-DBの「一斉分析用データベース」 (環境試料用、登録物質数940)⁵⁾ で解析した。

精度管理

本SPE法は、極性や沸点、官能基の点で幅広い物理化学的性質を持つ物質を対象としている。このため対象物質の一部は、器具内壁への吸着、固相乾燥中の揮発や酸化分解、また試料中のマトリックスの影響により回収率が低下すると考えられる。そこで試料毎のSVOC網羅的抽出が良好に行われていることを確認する目的で、Table 4に示す17種の安定同位体ラベル化合物をサロゲート物質として採用した。

Table 4 Surrogate compounds

No.	Surrogate compound	Recovery criteria, %	No.	Surrogate compound	Recovery criteria, %
1	<i>n</i> -Eicosan- <i>d</i> ₄₂	50	10	2-Chlorophenol- <i>d</i> ₄	50
2	1,2-Dichlorobenzene- <i>d</i> ₄	50	11	2,4-Dichlorophenol- <i>d</i> ₃	50
3	Bis(2-chloroethyl)ether- <i>d</i> ₈	50	12	2-Nitrophenol- <i>d</i> ₄	50
4	3,3'-Dichlorobenzidine- <i>d</i> ₆	50	13	4-Nitrophenol- <i>d</i> ₄	50
5	2-Methyl-4,6-dinitrophenol- <i>d</i> ₂	50	14	Dibenzo(a,h)anthracene- <i>d</i> ₁₄	50
6	Diphenylamine- <i>d</i> ₁₀	50	15	Anthracene- <i>d</i> ₁₀	60
7	4-Chloroaniline- <i>d</i> ₄	50	16	Fenitrothion- <i>d</i> ₆	60
8	Phenol- <i>d</i> ₅	30	17	Thiobencarb- <i>d</i> ₁₀	60
9	Bisphenol A- <i>d</i> ₁₄	50			

3. 結果と考察

固相選択試験

各種固相のMC回収率を比較した結果、回収率50%以上で抽出されたMCは、ODS固相： $\log P_{ow} > 3$ 、SDB固相： $\log P_{ow} > 1$ 、親水性基導入SDB固相： $\log P_{ow} > 1$ 及びAniline ($\log P_{ow} 0.9$)であり、 $ODS < SDB < 親水性基導入SDB$ の順でより幅広い極性のMCを抽出

最適抽出pH

大半のMCは抽出pHによって回収率が異なる傾向はみられなかった。しかしPAH類及び芳香族アミン類は酸性側で、またフェノール類・ニトロフェノール類及び一部農薬類(Captan, Iprodione)

低濃度添加回収試験

結果をFig. 2に示す。精製水添加回収試験では、本SPE法は57物質群MC202物質のうち、目標回収率を上回ったのは、54物質群193物質だった。一方、DCM-LLE法は55物質群196物質が目標回収率を上回ったが、Nitrophenol類等の一部極性物質の回収率は、SPE法の回収率を下回った。このように本SPE法の網羅的抽出性能は、DCM-LLEとほぼ同等であることが分かった。SPE法による精製水添加回収試験で回収率が50%未満であったMCは、No.1、4、21、52、71、74、78、84及び86であった。これらMCの低回収率は高水溶性、固相乾燥中の揮散損失、前処理中の酸化分解等が原因と推察された。これら低回収率物質については、必要に応じて個別法で分析することが適切と思われる。

河川水等の実試料添加回収試験で、3試料において50%を越える

できた。親水性基導入SDB3種類の中ではPLS3が最も良好な回収率を示し、また $\log P_{ow} < 1$ の高極性MCの多くはAC2でのみ抽出できた。以上からPLS3とAC2を連結して用いることによって、最も幅広い極性のMCを一斉抽出できることが分かった。

はアルカリ性側で、それぞれ低い回収率を示した。このため、単一pHで最も多種のMCを抽出できたpH 7.0を抽出pHとして採用した。

回収率を示したのは、MC全体の92%にあたる51物質群184物質であった(平均回収率は90%)。このように本SPE法は実試料中SVOCの網羅的抽出が可能であることが示された。ただし実試料での試験では、前述の精製水の場合の物質に加え、芳香族アミン類・ニトロフェノール類・農薬類の数物質も50%未満の回収率を示した。これらは精製水添加試験では問題なく、また実試料毎の回収率の差も大きいことから、夾雑物の影響を受けやすいと推察された。これら物質については、サロゲート物質の使用により、試料毎に回収率を確認することが必要と考えられる。

なお精製水添加回収試験の結果から本SPE法の検出下限(MDL)を算出したところ⁸⁾、前述の193物質のMDLは0.012~0.082(平均0.029) $\mu\text{g/L}$ であり、このうち169物質が目標MDLを満足した。

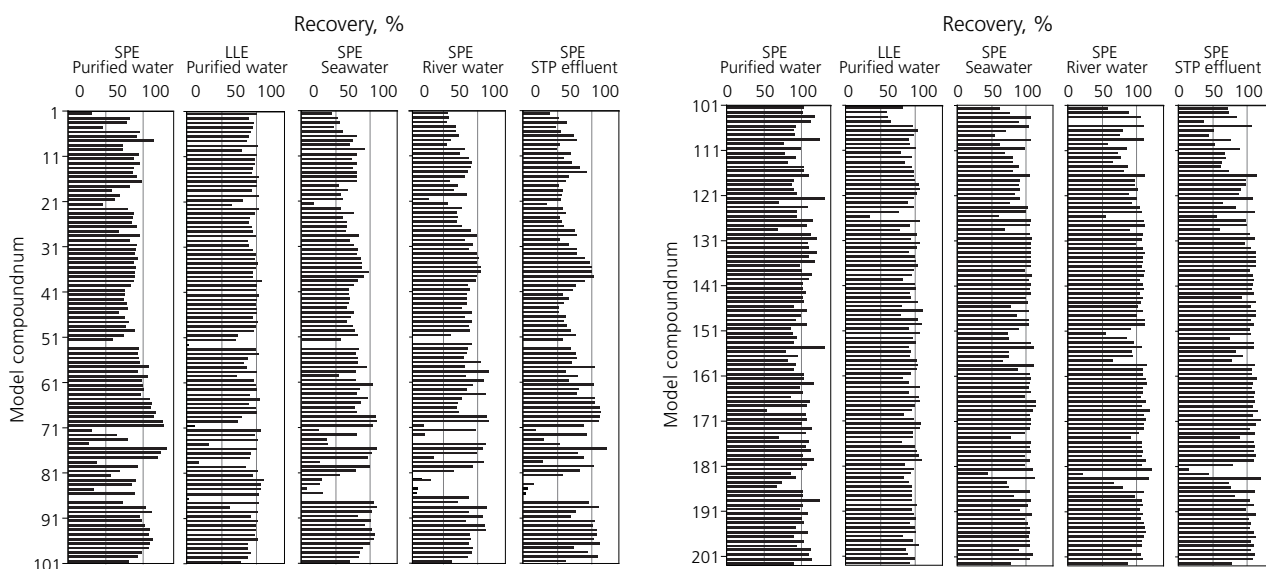


Fig. 2 Results of low concentration spike tests by solid-phase extraction method and liquid-liquid extraction using dichloromethane Spiked amounts of model compounds were 0.1 μg in 1L samples. Recoveries are the averages of duplicated tests of $n=7$ (SPE, purified water) and $n=2$.

AIQS-DBと組合せた無添加実試料分析

結果をTable 5に示す。本SPE法及びDCM-LLEの両抽出法での検出物質種はほぼ同一であり、3試料から21物質群39種の多様な環境汚染物質が検出された。試料別では、工業地域の海水試料から1,2-Dichlorobenzene等の工業由来物質が、水田地域の河川水からは農薬類が、STP放流水からはCaffeineやAspirin等の

医薬品類やステロール類がそれぞれ検出された。これら検出物質のlog P_{ow} は-0.07 (Caffeine)～14.6 (Squalane)、沸点は176℃ (1,3-Dichloro-2-propanol)～404℃ (Pyrene)であり、幅広い物理化学的性質の汚染物質を網羅的に分析可能であることが示された。

Table 5 Results of comprehensive analysis of real samples by using AIQS-DB coupled with SPE and DCM-LLE

Compounds	Class ^a	Detected concentrations (µg/L, n=2) and recoveries of surrogates (% , n=2)					
		Seawater ^b		River water ^b		STP effluent ^b	
		SPE	DCM-LLE	SPE	DCM-LLE	SPE	DCM-LLE
Detected compounds							
Squalane	1	0.10	0.12	0.057*	0.051*	0.18	0.28
1,3-Dichloro-2-propanol	4	0.81	0.64	-	-	-	-
Anthraquinone	8	-	-	-	-	0.028*	0.028*
1,2-Dichlorobenzene	11	0.066	0.10	-	-	-	-
Acenaphthene	14	0.022	0.029*	-	-	-	-
Fluoranthene	14	0.029	0.032*	-	-	-	-
Pyrene	14	0.028	0.028*	-	-	-	-
Cholesterol	16	0.10*	0.11*	0.13*	0.13*	0.13*	0.29*
Coprostanol	16	0.29	0.24	-	-	0.27	0.60
beta-Sitosterol	16	0.16*	0.40	0.57	0.89	0.13*	0.10*
Stigmasterol	16	-	-	0.30*	0.35*	0.20*	0.55
Cholesterol	16	1.1	1.3	1.7	1.1	0.92	1.2
Bisphenol A	17	0.072	0.14	-	-	-	0.037*
Triclosan	19	-	-	-	-	0.079	0.088
2-Methylaniline	21	0.034*	0.042	-	-	0.033*	0.044
Aniline	21	0.027*	0.24	-	-	-	-
Carbamazepine	21	0.040	0.045	-	-	0.15	0.24
Crotamiton	21	0.55	0.51	-	-	3.1	2.7
2-Chloroaniline	22	0.028*	0.028*	-	-	-	-
Nitrobenzene	27	0.034	0.028*	-	-	-	-
2-Nitrophenol	30	0.027	0.026*	-	-	-	-
2-(Methylthio)-benzothiazol	33	0.058*	0.068*	-	-	0.094*	0.099*
Caffeine	34	0.37	0.27	0.19	0.14	0.063	0.079
Aspirin	34	-	-	-	-	4.9	2.6
Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate	36	-	-	-	-	0.065*	0.086*
Tris(2-chloroethyl)phosphate	36	0.14	0.13	-	-	0.49	0.47
Tributyl phosphate	36	0.025	0.019*	-	-	0.26	0.24
Bromobutide	37	0.053	0.052	-	-	-	-
Diethyltoluamide	37	0.11	0.11	-	-	0.029*	0.033*
Thifluzamide	38	0.040	0.045	0.057	0.055	0.063	0.050
Terbucarb	39	-	-	0.046	0.045	-	-
Fenobucarb	39	0.041	0.040	-	-	-	-
Iprobenfos	46	-	-	0.033	0.028*	-	-
Fenitrothion	46	-	-	0.043	0.040	-	-
Cafenstrole	56	-	-	0.034	0.032*	-	-
Tricyclazole	57	-	-	0.15	0.17	-	-
Pyroquilon	57	0.057	0.052	0.55	0.49	-	-
Bromacil	57	-	-	0.18	0.13	-	-
Lenacil	57	0.035*	0.033*	-	-	0.014*	0.017*
Surrogates							
Bis(2-chloroethyl)ether- <i>d</i> ₈	5	70	103	62	96	61	96
1,2-Dichlorobenzene- <i>d</i> ₄	11	64	98	63	96	52	89
Benzylchloride- <i>d</i> ₇	11	58	96	24	94	45	88
Anthracene- <i>d</i> ₁₀	14	99	106	84	101	99	102
Dibenzo(a,h)anthracene- <i>d</i> ₁₄	14	71	117	72	103	57	104
Phenol- <i>d</i> ₅	17	60	40	62	36	55	35
Bisphenol A- <i>d</i> ₁₄	18	44	88	33	78	10	89
2-Chlorophenol- <i>d</i> ₄	19	71	101	71	97	61	89
2,4-Dichlorophenol- <i>d</i> ₃	19	84	107	77	101	79	103
Diphenylamine- <i>d</i> ₁₀	21	109	98	96	91	109	93
4-Chloroaniline- <i>d</i> ₄	22	40	118	32	116	34	126
3,3'-Dichlorobenzidine- <i>d</i> ₆	24	3	103	-	59	-	72
2-Nitrophenol- <i>d</i> ₄	30	71	100	55	96	76	101
4-Nitrophenol- <i>d</i> ₄	30	112	21	82	9	77	29
2-Methyl-4,6-dinitrophenol- <i>d</i> ₂	30	106	75	-	61	106	69
Fenitrothion- <i>d</i> ₆	46	109	113	92	107	120	125
Thiobencarb- <i>d</i> ₁₀	54	101	114	99	109	99	108

-: Not detected (under the IDL[®]). Numbers with asterisk are detected concentrations under MDLs[®].

a Class numbers are listed in Table 1.

b Suspended solid (mg/L): 3.6 (seawater), 8.0 (river water), 0.6 (sewage treatment plant (STP) effluent).

結論

SPE法とAIQS-DB法による水試料中SVOCの網羅分析法を開発した。202種の代表的SVOC (MC) を用いた検討で得られた最適条件のSPE法 (固相材: 親水性基導入SDBポリマー及び活性炭固相、抽出pH: 7.0) にて精製水添加回収試験 (0.1 µg/L) を行った結果、抽出性能がDCM-LLE法とほぼ同等であることを確認した。また実試料添加回収試験 (0.1 µg/L) の結果、芳香族アミン類等を除くMC184種を平均回収率90%で抽出できた。本SPE法とDCM-LLE法をそれぞれAIQS-DBと組合せて無添加実試料の網羅分析を行った

結果、両抽出法ともに幅広い物性の汚染物質を検出した。このため本SPE法とAIQS-DBとの併用により水試料中SVOCの低環境負荷な網羅分析法を実現できることが示された。

本法は標準物質購入や検量線溶液調製にかかるコストと労力を省きつつ1000種近いSVOCを分析可能であるため、環境汚染の全体像把握のための一次スクリーニングや事故等緊急時の汚染実態把握、また試薬類の入手困難な国や地域での調査等の用途で、有用な手法であると言える。

参考文献

- 1) European Commission: European inventory of existing chemical substances, (2011), <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/existing-chemicals/>
- 2) Schwarzenbach R.P., Escher B.J., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., Gunten U., Wehrli B.: The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, *Science*, 313, 1072-1077 (2006)
- 3) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博: 有害化学物質一斉分析用カスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, *分析化学*, 53, 581-588 (2004)
- 4) Kadokami K., Tanada K., Taneda K., Nakagawa K.: Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. Chromatogr. A*, 1089, 219-226 (2005)
- 5) (株)島津製作所, GC-MS一斉分析用データベースソフトウェア (2011) <http://www.an.shimadzu.co.jp/GC-MS/db-cc1.htm>
- 6) U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS), Method 8270D, rev.4 (2007)
- 7) Kadokami K., Sato K., Hanada Y., Shinohara R., Koga M., Shiraishi H.: Simultaneous determination of 266 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion Trap MS, *Analytical Sciences*, 11, 375-384 (1995)
- 8) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也: 固相抽出法とGC-MS自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, *環境化学*, 21, 1, 35-48 (2011)

GC-MS一斉分析用データベースソフトウェア

GC-MS一斉分析用データベースソフトウェア(第二版)は、北九州市立大学 教授 門上希和夫先生(元北九州市環境科学研究所)が考案された全自動同定・定量データベースシステム(AIQS-DB)を、門上先生と当社が共同で製品化したものです。このデータベースには、1000物質におよびマススペクトル、保持時間及び検量線が登録され、標準品を用いることなく1000物質以上を一斉に同定・

定量できます。

このデータベースの性能を最大限に引き出すためには、装置側には高感度が、またソフトウェアには定量処理機能の充実が求められます。GCMS-QP2010 UltraとGCMSsolutionソフトウェアはこれらの要求を満たす、AIQS-DBに最適なGC-MSシステムです。

環境汚染物質を中心に942化合物を登録

対象化合物として、炭化水素(PAHs, PCBs など) 194、含酸素化合物150、含窒素化合物113、含硫黄化合物12、含リン化合物8、PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products) 14、農薬(殺虫、除草剤、殺菌剤など) 451種について、保持指標、マススペクトル、検量線情報をデータベースに登録。n-アルカンによる保持時間の予測

と組み合わせ、信頼性の高い成分同定を支援します。

装置評価用物質により装置の稼動状況やメンテナンスが必要かを判断することができます。また、内部標準法によりおおよその定量値を求めることができます。

GCMSsolutionによる簡単操作

一斉分析用データベースは、標準ソフトウェアGCMSsolution用のメソッドを作成します。そのため、通常分析と同じ手順で分析やデータ処理ができます。GC-MS一斉分析用データベースソフトウェアで作成したメソッドを、Scan/SIMモードに切り替え、規制対象成

分についてはSIM測定とします。規制成分はSIMによる高感度測定ができ、Scanで網羅的に汚染物質をスクリーニングできます。汚染物質の水道水源水への流入などの事故にも迅速に対応できます。

AIQS-DBに最適な高感度GC-MS

通常的环境分析では、MSの測定モードとして高感度な選択イオンモニタリング(SIM)が用いられます。しかし、AIQS-DBでは同定に、マススペクトルを用いるためにスキャンモードで測定する必要

があります。そのため、高感度でスキャン測定することが重要です。当社のGCMS-QP2010 Ultraは、高感度イオン源を開発することによってスキャンおよびSIMモードでの高感度を実現しています。

株式会社 島津製作所
分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原作者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

初版発行：2012年7月
© Shimadzu Corporation, 2012