

環境ホルモン分析における各種クリーンアップ手法 効果とブランク値について

岡山県環境保健センター ○ 剣持 堅志、吉岡 敏行、鷹野 洋、
西島 倫子、山本 弘捷

Efficiency of Clean up Procedures and its Blank

Katashi KENMOTSU, Toshiyuki YOSHIOKA, Hiroshi TAKANO, Michiko NISHIJIMA and Hirokatsu YAMAMOTO
(Okayama Pref. Inst. for Envir. Sci. and Publ. Heal.)

1. はじめに

環境ホルモンの分析では、多成分を極微量まで分析することが求められている。また、環境ホルモン物質は多種類に及ぶため、効率的な分析を行う必要がある。極微量分析を行うためには、検出感度の向上を図るばかりでなく、操作ブランク値の低減化と効率的なクリーンアップを行い、検出限界値を下げる必要がある。

このため、演者らは環境ホルモン物質の多成分分析を妨害する成分の除去法、ブランク値、検出限界値に影響を与える各種要因等について検討したので報告する。

2. 実験方法

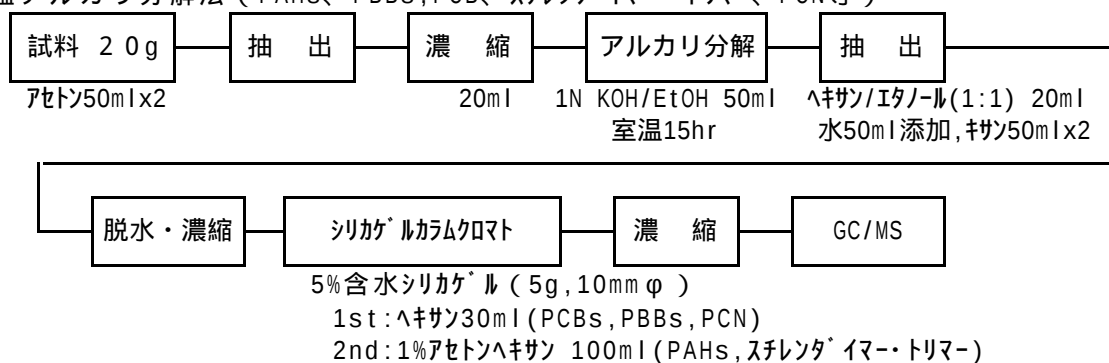
1) 測定条件 測定装置：日本電子DX303, Automass20
または50 (GC:HP5890) 測定法：SIM及びマスクロ法

GC条件：J&W DB-5MS 30m x 0.25mm(膜厚：0.25 μm)、50 (2min) - 20 /min-120 -7 /min-310 (5min) 注入法：スプリットレス (250)

2) 精製水製造装置：環境ホルモン分析用超純水システム (日本ミリポア株、EDS-5S)

3) 分析方法 フタル酸エステル類及び揮発性成分の分析は、「水質、底質及び生物の内分泌かく乱物質 (環境ホルモン) の分析法」に準拠した。その他の物質の分析は、下記の方法により分析した。

室温アルカリ分解法 (PAHs, PBBs, PCB、スレンダ[®]イマー・トリマー、PCN等)



【結果と考察】

1) 底質分析に妨害を与える成分について

5%含水シリカゲルクロマトグラフィーの非極性画分 (Fr.1) には図1に示す非常にブロードなピークが出現する。この成分は、硫酸洗浄、アルカリ分解等では、除去できず、シリカゲル、フロリジル等

のカラムクロマトグラフィーにおいても、PCBs、HCB等の非極性成分とほぼ同じ挙動を示した。このピークのマススペクトルは、直鎖炭化水素とは異なり、潤滑油、機械油等に類似したマススペクトルを示した。

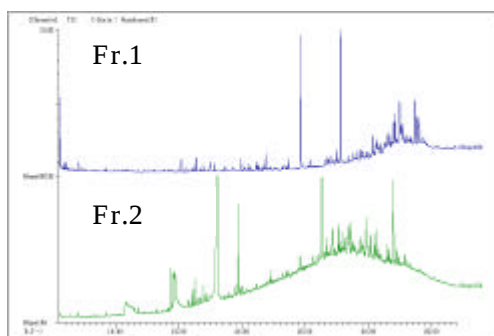


図1 底質の非極性画分に存在する妨害

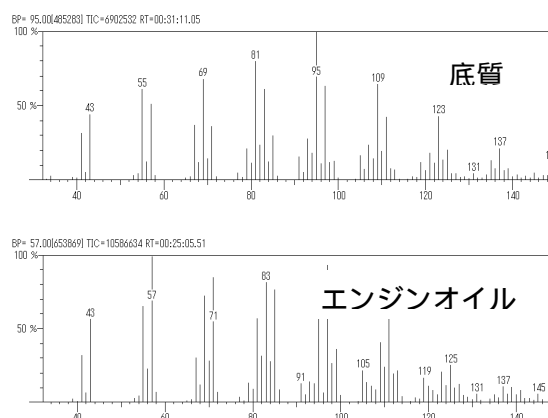


図2 妨害成分のマススペクトル

この妨害成分の除去には、アセトニトリル（またはメタノール）／ヘキサン分配が有効であった。

しかし、アセトニトリル分配は、PCBs、PBBs等の回収率が低いことから、活性炭カートリッジカラム（Envi-Carb）について検討したが、この物質は、ヘキサン画分に溶出する性質を示した。活性炭では、PCBs等の芳香族系物質と炭化水素系の妨害成分が効率的に分離できると考えられるため、ダイオキシン等の分析で用いられている他のクリーンアップ手法も含めて、その最適化条件を検討している。

2) ブランク値について

フタル酸エステル類（PAEs）、揮発性成分（VOC）等の

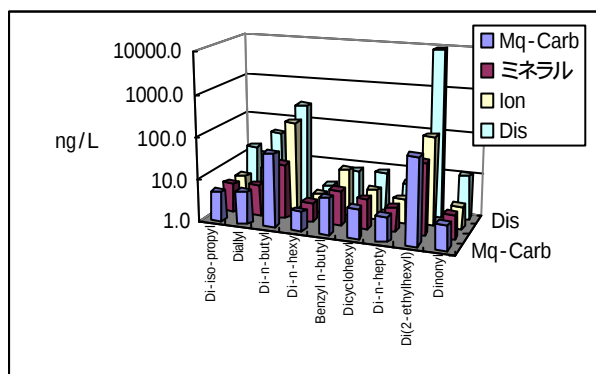


図3 フタル酸エステル類のブランク値

分析高感度分析では、ブランク値を低減させる必要がある。フタル酸エステル類のブランク試験の結果を図3に示したが、水道水を自動蒸留して得られる蒸留水には高濃度のフタル酸2-エチルヘキシルが存在したが、イオン交換樹脂により除去されていた。また、環境ホルモン分析用超純水システム（Mq-Carb）から得られる超純水はPAEsのコンタミネーションが極めて低い傾向を示した。

同様な傾向はVOC成分でも認められ、室内環境の汚染が生じやすいジクロロメタンやトルエンでは、VOC分析用精製水でもコンタミネーションが認められた。また、水道水中に多量に存在するトリハロメタン類は、超純水システムで有効に除去されていた（図4）。

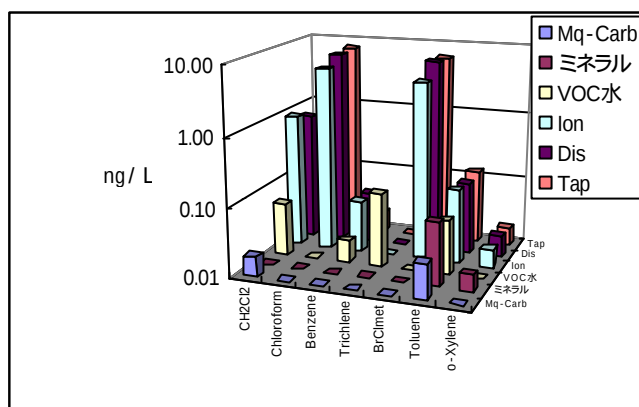


図4 VOC成分のブランク値

3) 検出限界値に及ぼす各種要因について

高感度分析を行うためには、装置検出限界値（IDL）を下げる必要がある。しかし、IDL値は本来装置の持つ感度に依存する性質を持つが、注入量の影響を強く受ける。図5に多環芳香族炭化水素類（PAHs）のIDLに対する注入量の影響を示したが、注入量が減少すると逆にIDLが増加する

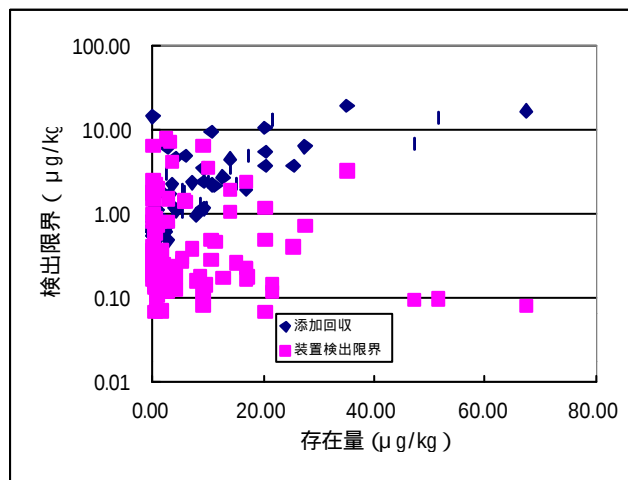


図5 IDLに対する注入量の影響

場合があった。

また、分析法の検出限界値（MDL）は、添加回収実験の標準偏差から求めるが、底質中のPAHsなどでは、試料中に存在する目的物質の影響を避ける目的で、高濃度の添加を行う必要があるため、IDLとMDLの乖離が大きくなった（図6）。

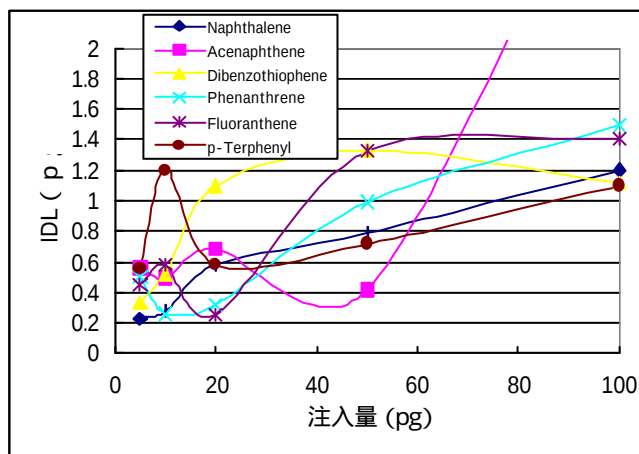


図6 MDL（添加回収）とIDL（装置検出限界）の乖離

【参考文献】

環境庁環境安全課：平成10年度化学物質分析法開発調査報告書（その2）：多環芳香族炭化水素類（PAHs）及び有機リン酸トリエステル類の分析法，（2000）