

水中の半揮発性有機汚染物質のための 包括的分析法の開発

北九州市立大学 大学院

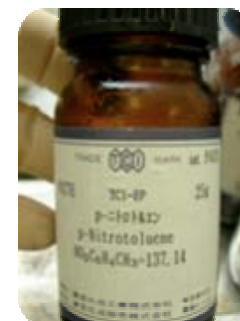
国際環境工学科 アクア研究センター

○陣矢 大助、岩村幸美、門上希和夫

背景と目的

自動同定・定量データベース法について

モデル化合物



固相材の検討



実験材料と装置

- 化学物質による人の健康や生態系への影響を調べるには、媒体中のできるだけ多くの化学物質濃度を把握すること
- 一部の国や地域：地域産業の発展に伴う急速な環境汚染の拡大



迅速な多成分分析法が必要

検 出

GC/MS自動同定・定量
データベースシステム
(AIQS-DB)

(AIQS-DB など) の特徴

“GC/MSを一定の装置条件に設定することで、
対感度、保持時間、マススペクトルの高い再現性を得る”

装置状態管理を支援するソフトウェア

効率的な自動同定・定量を行うソフトウェア

一定のGC/MS条件で作成したデータベース

(マススペクトル、RT、検量線)

、RT、Massチューニング

- ・短時間で非常に多成分の
同定・定量が可能
- ・標準物質フリー

n-アルカン
PAHs
PCBs
塩素化ベンゼン
アルコール類
フタル酸エステル
脂肪酸エステル
人畜排泄物
フェノール
アルキルフェノール
エーテル類
合成中間体
ニトロ化合物
芳香族アミン
加硫促進剤
難燃材(臭素系)
難燃材(有機リン系)
PPCP
殺虫剤
除草剤
殺菌剤

- 化学物質による人の健康や生態系への影響を調べる
媒体中のできるだけ多くの化学物質濃度を把握すること
- 一部の国や地域：地域産業の発展に伴う急速な環境汚染の拡大



迅速な多成分分析法が必要

前処理

水中 SVOCs
包括的固相抽出法



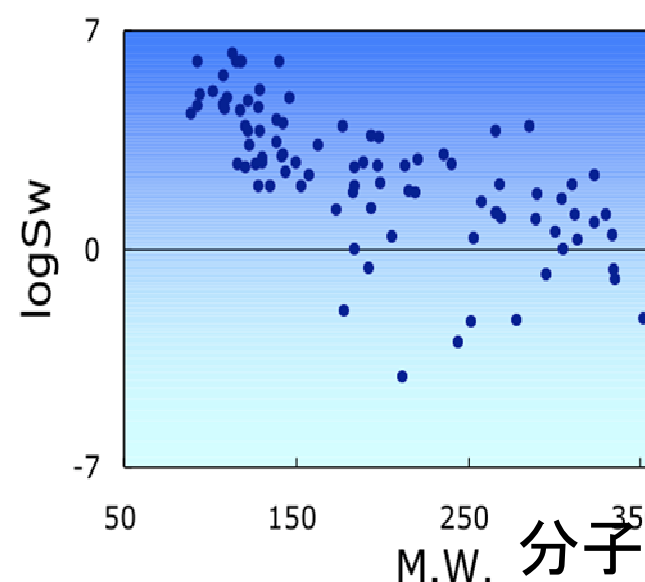
検 出

GC/MS自動同定・定量
データベースシステム
(AIQS-DB)

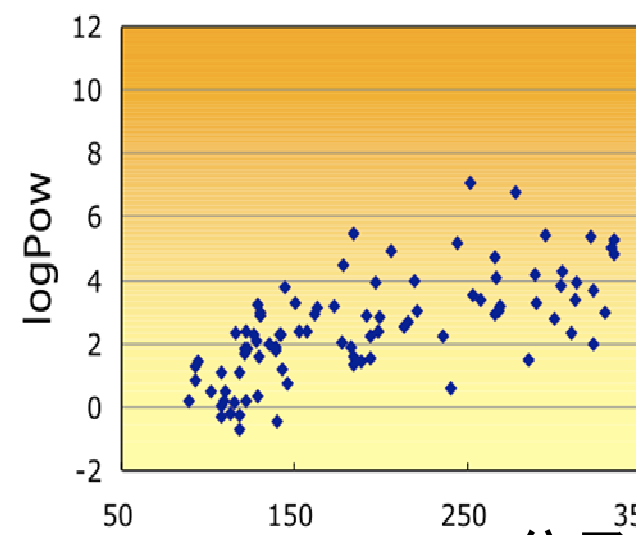
化学物質の選別

物質群	数	物質群	数
ン類	4	脂肪族エステル類	4
ール類	8	フタル酸エステル類	3
ル類	2	リン酸エステル類	4
ン類	4	有機塩素系農薬	3
ニル	1	有機リン系農薬	4
ベンゼン	5	カーバメート系農薬	2
芳香族炭化水素類	3	カルバミド系農薬	1
多環芳香族類	1	酸アミド農薬	1
環芳香族類	2	トリアジン系農薬	3
ール類	9	ジニトロアニリン系農薬	2
フェノール類	3	ジフェニルエーテル系農薬	2
類	6	ピレスロイド系農薬	1
アミン類	14	その他農薬	6

オクタノール／水分配係



水溶解度 (mg/L値の)



ディスク型固相

1	3M	エムポアディスク AC	活性炭
2		// C18	オクタデシルシリカ
3		// SDB-XC	SDBポリマー
4		// SDB-XD	SDBポリマー
5		// RPS	SDBポリマー + スルホ基



カートリッジ型固相

1	Waters	Sep-Pak AC-2	活性炭
2		// Sep-Pak C18	オクタデシルシリカ
3		// Sep-Pak PS-2	SDBポリマー
4		// Oasis HLB	SDBポリマー + N-ビニルピロリドン
5	昭和電工	Autoprep PS@Liq	SDBポリマー
6	GI サイエンス	Aquasis PL S-3	SDBポリマー + N-ビニルアセトアミド



ディスク型

コンディショニング

ジクロロメタン 10mL

アセトン 10mL

メタノール 10mL, 水20mL



抽出

Milli-Q水, 1L, 100mL/min

モデル化合物 0.5ppb

3連マニホールド



乾燥

吸引30s



溶出

アセトン 10mL

ジクロロメタン 10mL



カートリッジ型

コンディショニング

ジクロロメタン 5mL

アセトン 5mL

水 10mL



抽出

Milli-Q水, 1L, 15mL/min

モデル化合物 0.5ppb

Sep-Pacコンセントレータ



固相乾燥

N2吹付 45min



溶出

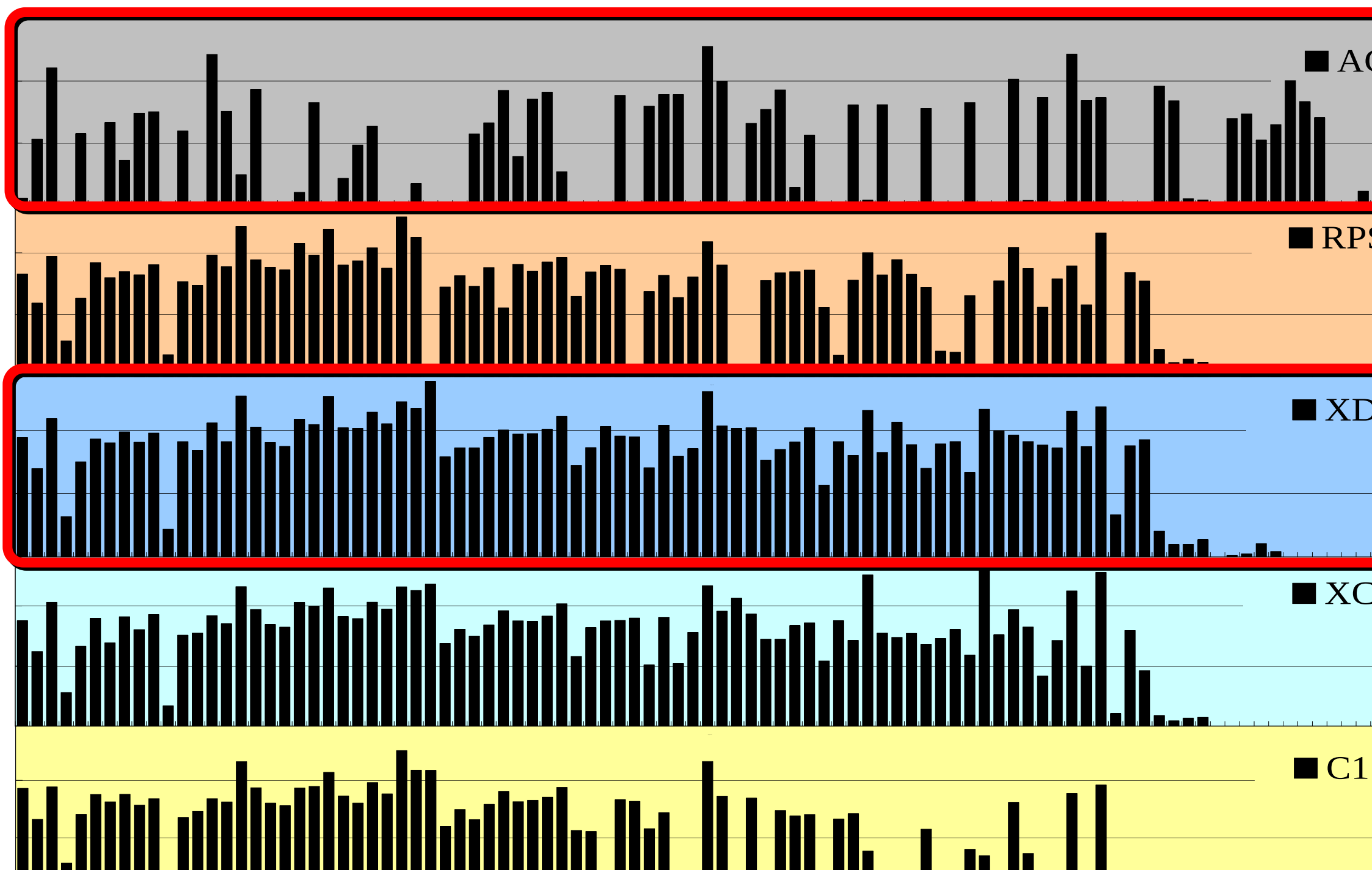
アセトン 2mL

ジクロロメタン 3mL

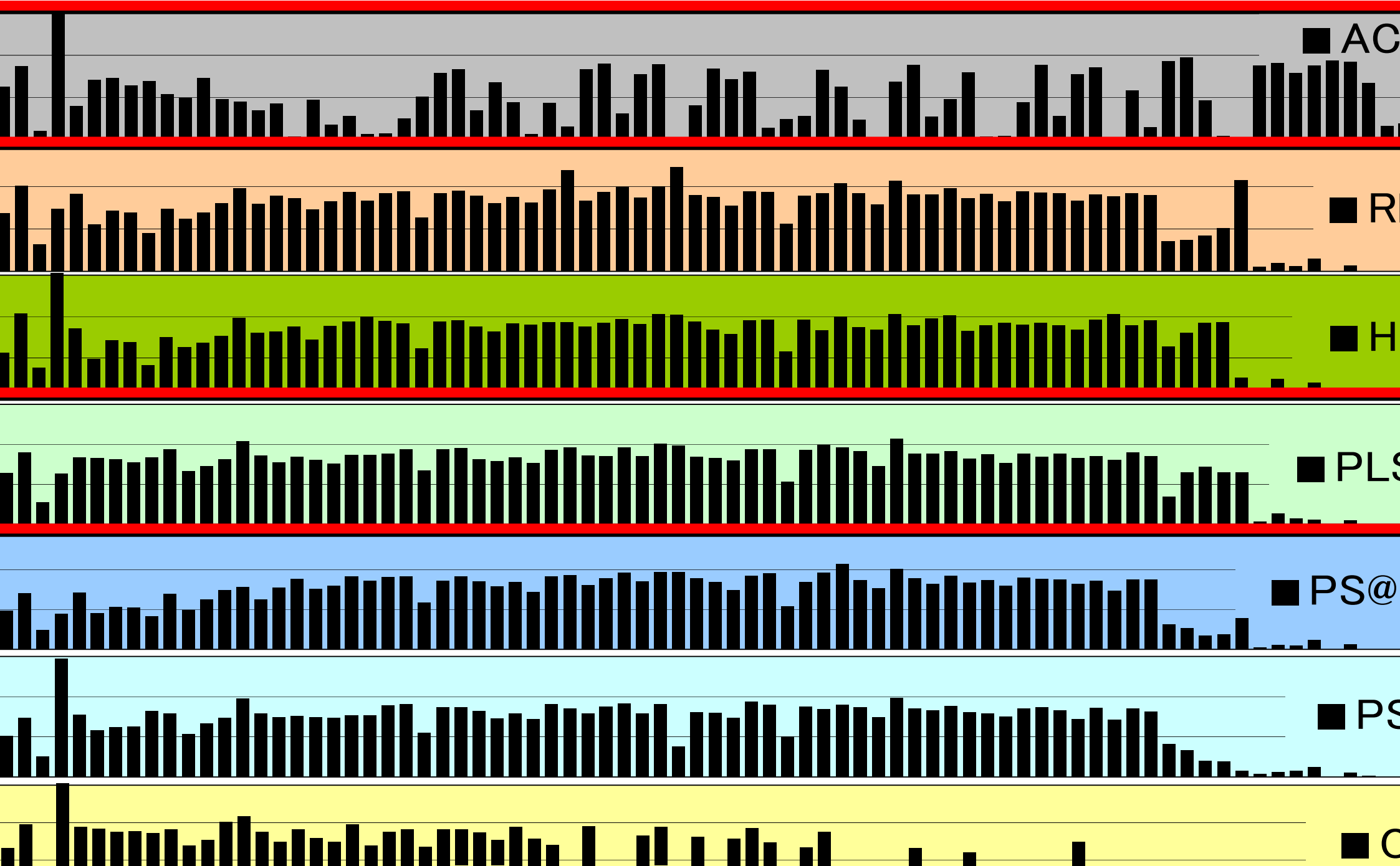


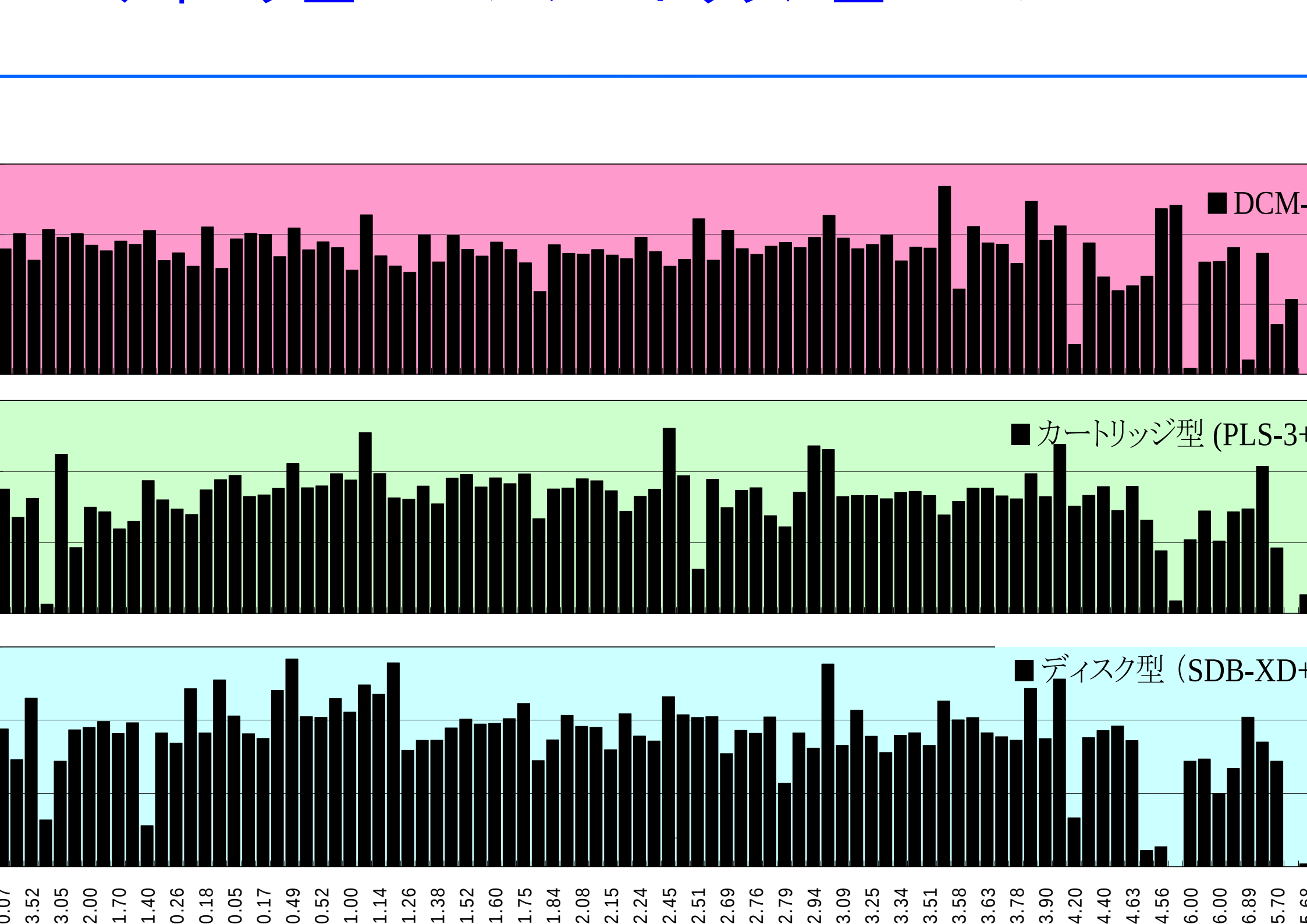
GC/MS:	Shimadzu QP-2010
注入口:	250°C, スプリットレス(1min)
キャリアガス	ヘリウム, 定線速モード (40cm/sec)
カラム:	DB-5ms, 30m x 0.25mm i.d., 膜厚0.25um
オーブン:	40°C (1min) → (8°C/min) → 310°C (4min)
インターフェース:	300°C
イオン源	200°C
測定モード:	SCAN (45 – 600 amu)

外入分至國債比較

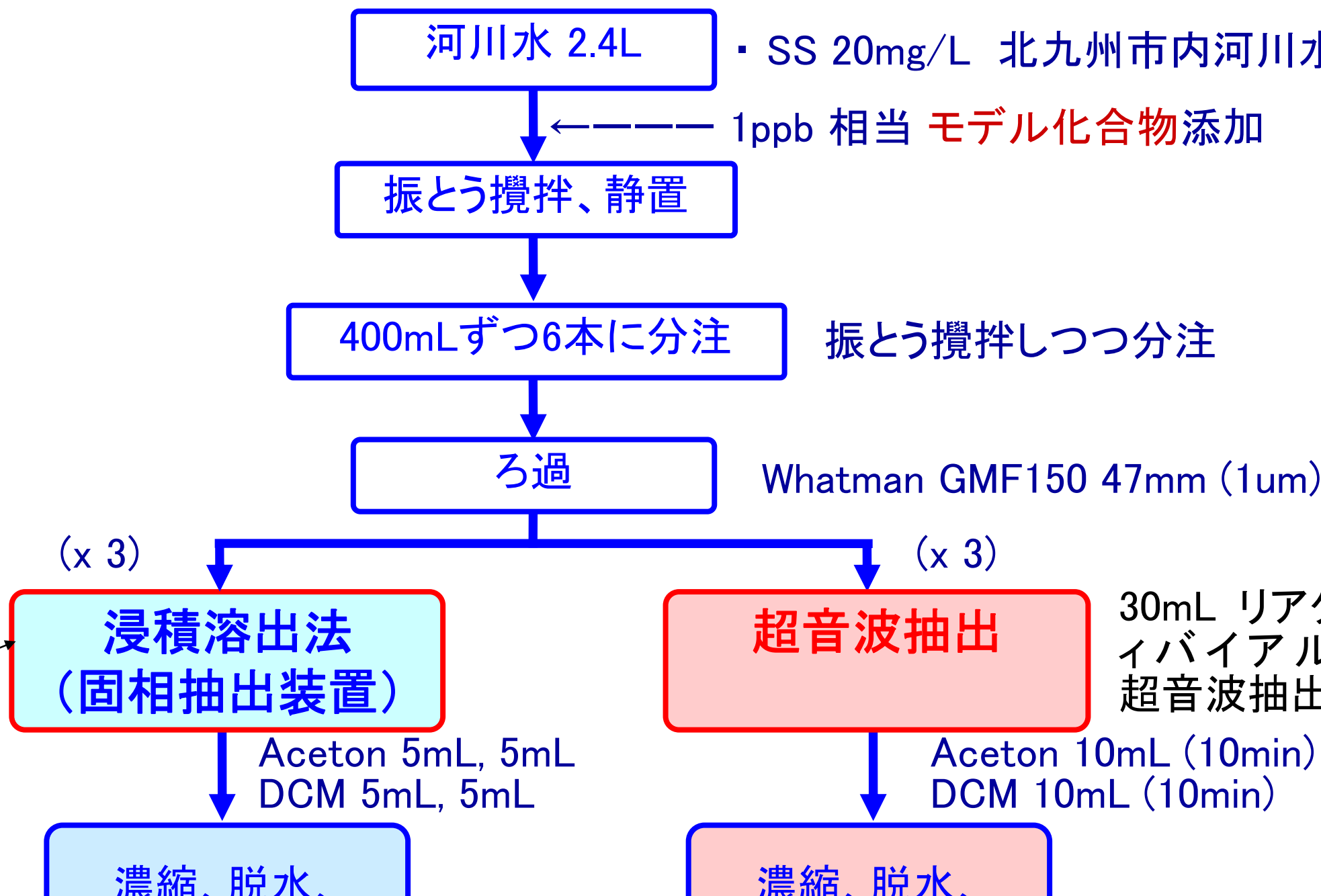


カチオン型固相吸着比較





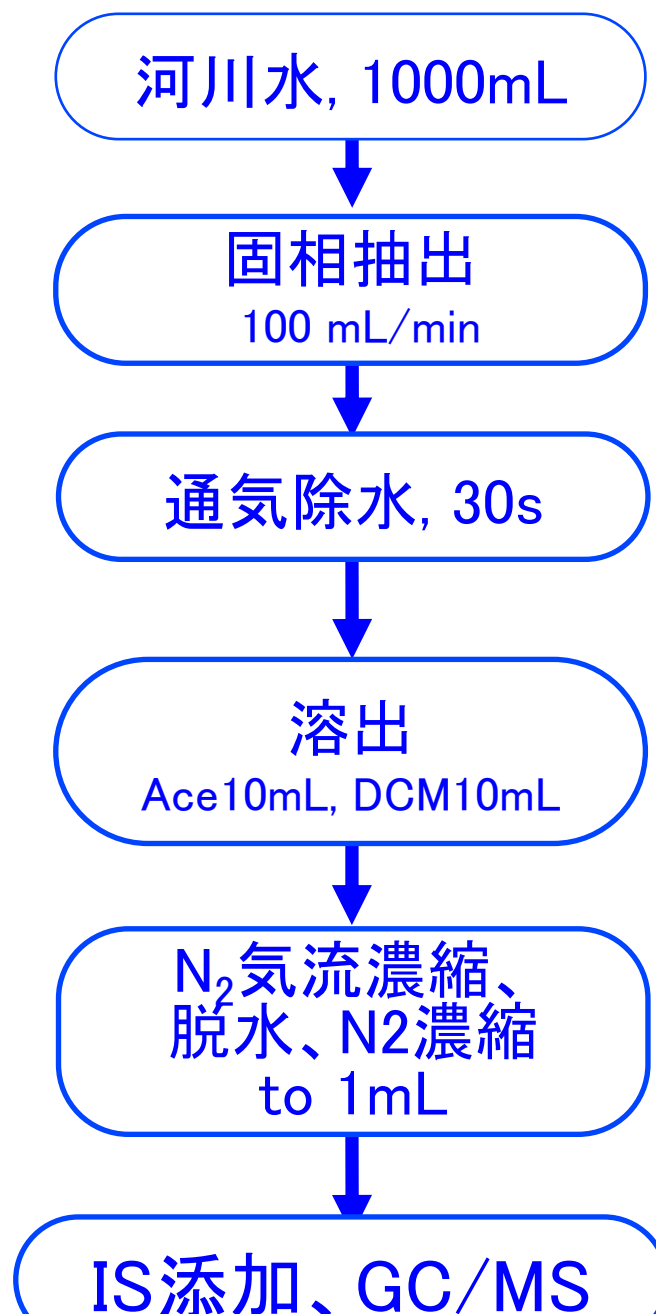
SSからの溶出法比較



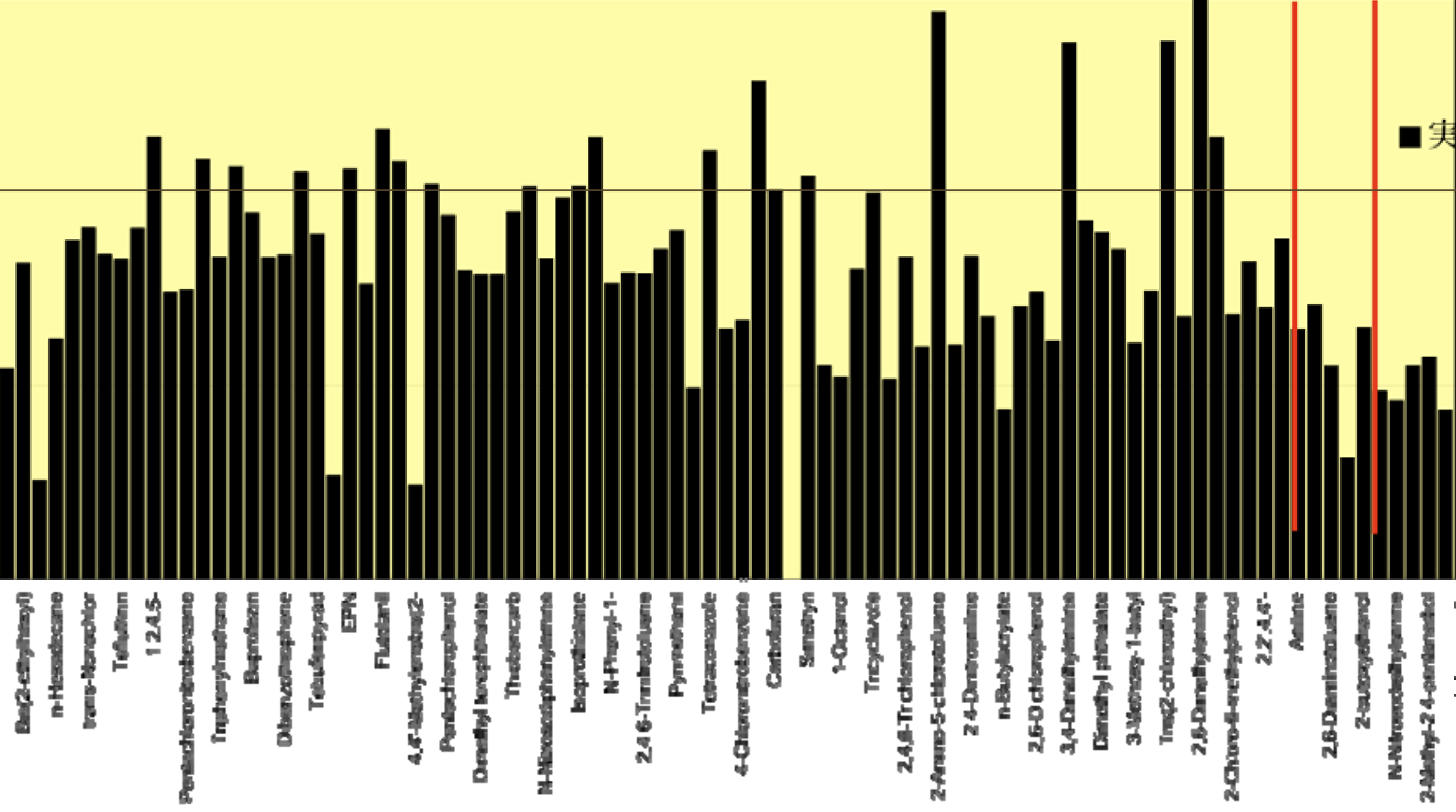
SSからSSの抽出法比較 結果

ガラス繊維ろ紙から回収された モデル化合物	logPow	浸漬抽出法 平均1 (n=3)	超音波抽出法 平均2 (n=3)	平均3 (n=3)
triacontane	15.07	31	29	0
diisobutyl (2-ethylhexyl) phosphate	9.49	23	27	1
p,p'-DDT	6.91	29	28	0
benzo(a,h)anthracene	6.5	20	17	0
fluthrin	6.5	38	35	0
benzo(e)pyrene	6.44	49	46	0
lindane-Nonachlor	6.35	93	71	0
1,2,3,4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl		40	35	0
		↓	↓	

大試料（無添加）抽出法比較



(エムポアディスクXD + AC, SS:浸漬抽出法)



C/MS多成分自動同定・定量データベース(AIQS-DB)にて自動定量

	河川水1	河川水2	河川水3	河川水4	河川水5
methylbenzene	0.27	0.044	0.14	0.052	
chlorobenzene	0.016		0.023	0.011	0.017
isopropyl-naphthalene			0.012		
tert-butyl-4-benzoquinone				0.018	0.027
phenone	0.12	0.029	0.13	0.05	0.061
Octylphenol	0.026	0.017	0.049	0.016	0.020
enol A	0.032				0.015
l	0.015	0.010	0.024		0.016
l-1-hexanol	0.033	0.034	0.10	0.049	0.057
rt-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	0.023		0.082	0.033	0.036
alcohol	0.29	0.038	0.088	0.056	0.066
itosterol	3.4		1.9	2.0	0.86
stanol	0.15		0.21	0.11	0.15
sterol	5.10	0.62	3.10	2.10	3.3
chylhexyl)adipate	0.014	0.016	0.080	0.062	0.037
asterol	2.9		1.2	1.9	0.59
ine	0.034				
Benzothiazolone					0.12
hylthio)-benzothiazol					0.025
thiazole	0.085	0.019	0.094	0.027	0.035
chloroethyl) phosphate	0.061	0.13		0.063	0.033
ne	0.38	0.10		0.22	0.10
niton	0.048				
ltoluamide				0.028	0.019
thol	0.014		0.020	0.013	0.020
				0.017	0.022

No.	物質名	河川水1	河川水2	河川水3	河川水4
1	Carbaryl	0.011			
2	Carbofuran		0.099		
3	Fenitrothion (MEP)	0.043			
4	Isoprocab		0.024		
5	Methidathion				0.02
6	2,6-Dichlorobenzamid				0.02
7	Bromacil	0.087			
8	Cafenstrole		0.12		
9	Cyanazine	0.044			
10	Dichlobenil	0.014			
11	Dimethenamid				0.03
12	Lenacil	0.029			
13	Metolachlor	0.016			
14	Metribuzin DK				0.03
15	Simazine (CAT)	0.19			
16	Terbcarb (MBPMC)	0.031	0.044		0.03
17	Azaconazole	0.010			
18	Azoxystrobin				0.1
19	Cyproconazole				
20	Ferimzone				0.1
21	Flutolanil				
22	Furametpyr				
23	Isoprothiolane				
24	Pencycron		0.12		
25	Pyroquilon				0.1
26	Thiophan-methyl				

1) SDBポリマー系固相と活性炭固相のタンデム:

- ・ カートリッジ型固相: PLS-3 と AC-2
- ・ ディスク型固相: エムポア XD と AC

→ 水中SVOCの包括的抽出

(ただし、ベンジジン等 芳香族アミン類等: 低回収率)

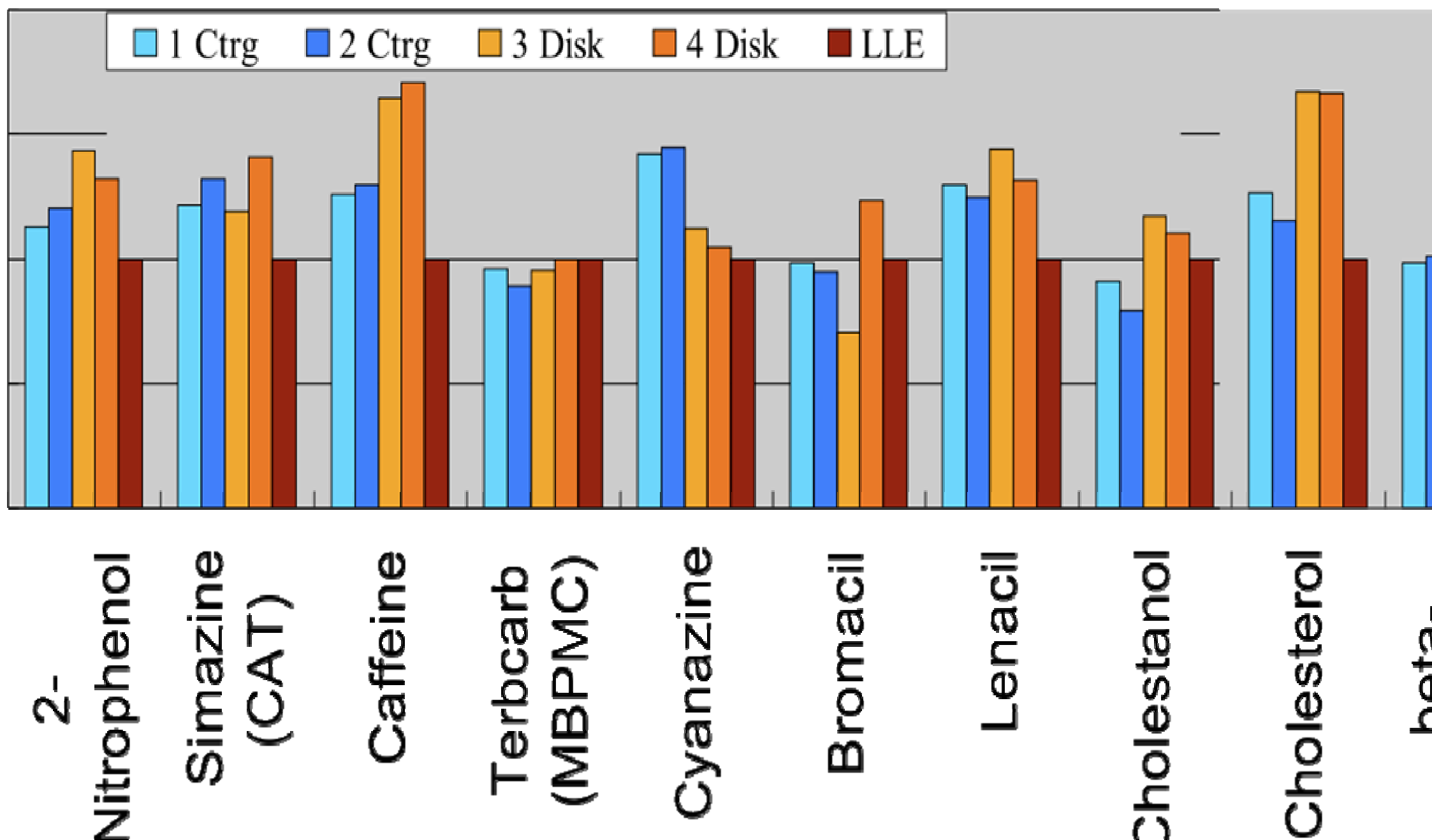
2) ガラス繊維ろ紙に捕集したSSからの対象物質溶出方法:

→ 浸漬溶出法が適用可能

3) GC/MS多成分自動同定・定量データベース (AIQS-DB)と

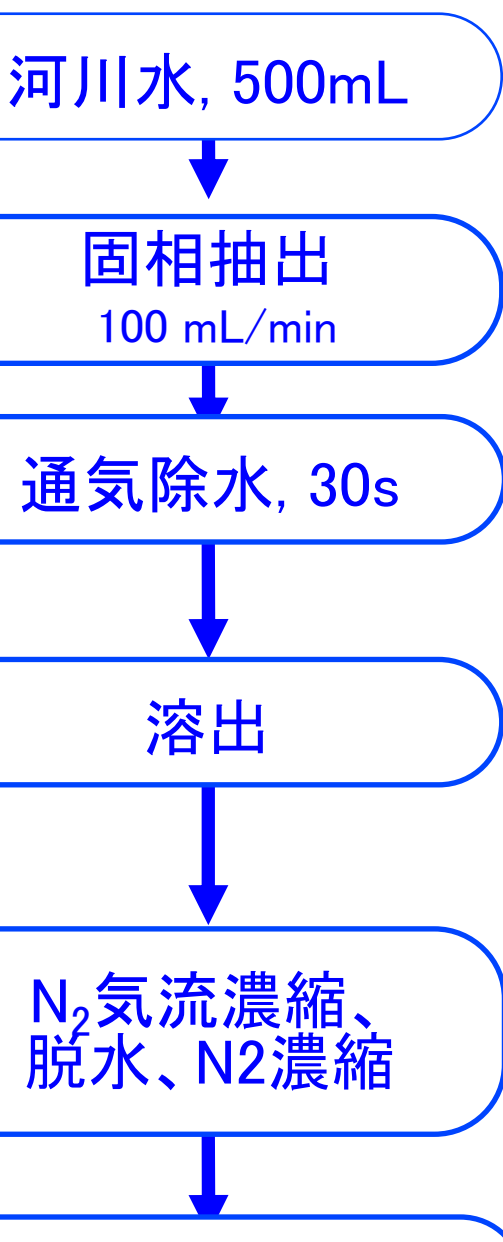
組み合わせることにより、水中SVOCsの迅速な包括分析が可能

大試料（無添加）抽出法比較

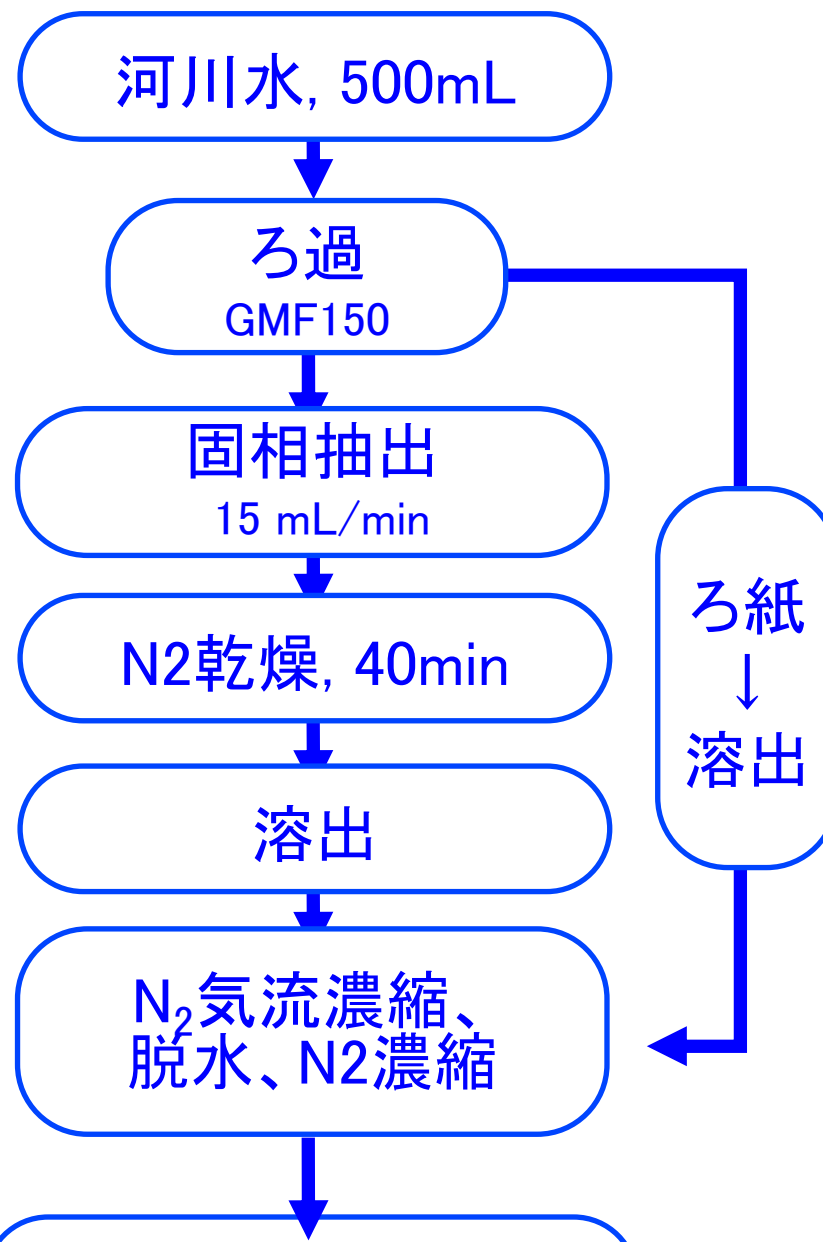


実試料（黒添加）抽出法比較

ディスク法



カートリッジ法



ジクロロメタンLL

