

LC/Q-ToFMS/MS による底質中化学物質のスクリーニング法

中部大院・応生 ○鈴木茂, 大阪府・環農水研 上堀美知子, 岡山県・循環型社会推進課 浦山豊弘, 岡山県・環保セ 剣持堅志, 北海道・環研セ 田原るり子, 神奈川県・環科セ 長谷川敦子, 名古屋市・環科研 長谷川瞳, 北九州市・建設局 花田喜文, 川崎市・環境局 三澤隆弘, 兵庫県・環研セ 吉田光方子, (株)住化分析セ 吉田寧子

A Screening Method for Chemicals in Sediment by Liquid Chromatography / Quadra-pole-Time of Flight Mass Spectrometry / Mass Spectrometry, by Shigeru SUZUKI (Chubu Univ.), Michiko UEBORI(Osaka pref.), Toyohiro URAYAMA and Katashi KENMOTSU(Okayama pref.), Ruriko TAHARA(Hokkaido pref.), Atsuko HASEGAWA(Kanagawa pref.), Hitomi HASEGAWA(Nagoya city), Yoshihumi HANADA(Kitakyushu city), Takahiro MISAWA(Kawasaki city), Mihoko YOSHIDA(Hyogo pref.) and Yasuko YOSHIDA

1. はじめに

「化学物質環境実態調査」(環境省)は、開始以来 35 年間、地方環境研究機関、民間分析機関などの協力により我が国の環境における化学物質残留状況の把握に貢献してきた。他方、調査対象とする物質の選定では、根拠となる環境残留性情報の乏しさが常に伴ってきた。演者らは、化学物質環境残留性を把握する一法として、化学物質が多く含まれると考えられる底質を対象として、LC/Q-ToFMS/MS による高分解能質量データを活用した化学物質のスクリーニング方法を検討した。ここではその方法と調査例について報告する。本研究の一部は環境省の平成 19 年度化学物質環境実態調査分析法開発調査(LC/Q-ToFMS/MS)業務により実施した。

2. 方法

方法の概要を図 1 に示す。スクリーニング対象物質として特定化学物質、監視化学物質(化審法)、指定化学物質(化管法)、要調査項目(水濁法)のなかから、水質または底質で調査例のない物質約 1000 種を選んだ。底質試料は国立環境研究所の保存試料を用いた。底質試料をアセトン抽出し濃縮後水溶液とし、これをポリマー系および活性炭系固相に通じて試料成分を捕集した。捕集成分は、ポリマー系固相からアセトンおよびメタノールで、活性炭系固相からジクロロメタン/メタノール(1/1)、ジクロロメタンでそれぞれ溶出した計 4 画分に分け、それぞれ LC/Q-ToFMS/MS に供した。スクリーニングは、対象物質から予想される $[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$, $[M+Na]^+$, $[M-H]^-$, $[M+Cl]^-$ イオンに相当する m/z の高分解能マスクロマトグラムを描き、ピークが得られた物質のリストを作成した。リストされた物質のうち標準試薬を入手可能であった約 200 物質について、LC/Q-ToFMS/MS 分析を行い、保持時間、分子関連イオン、プロダクトイオンが一致する物質について添加回収率 ($n=2$) を求め含有量の推定を行った。

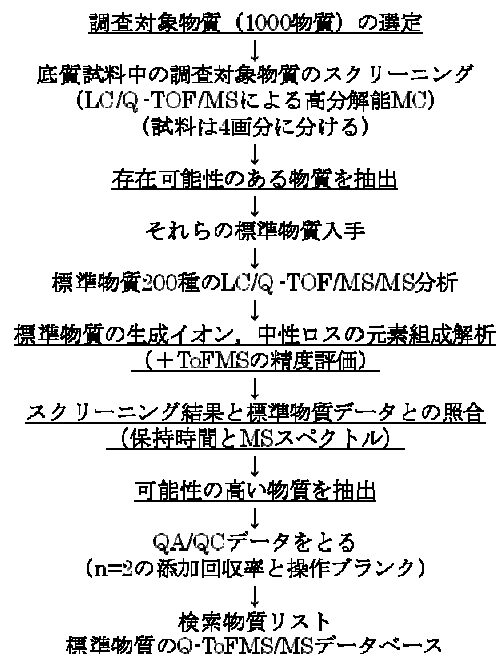


図 1 底質中化学物質のスクリーニング法の概要

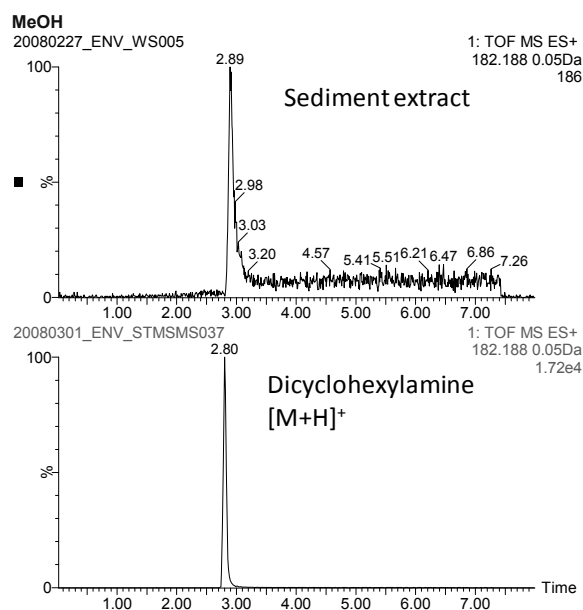


図 2 底質試料および Dicyclohexylamine の $[M+H]^+$ に相当する m/z の高分解能マスクロマトグラム

表1 底質中に存在が確認された物質の推定濃度と底質からの回収率

	CAS-N.O.	検出下限値	濃度	平均回収率	補正後濃度
		(ng/g-wet)	(ng/g-wet)	(%)	(ng/g-wet)
5,6,7,8-テトラヒドロキノリン	10500-57-9	0.02	0.07	29	0.24
トリプロピルアミン	102-69-2	0.03	0.04	39	0.1
3-tert-ブチルフェノール	585-34-2	0.2	0.3	33	0.9
ジシクロヘキシルアミン	101-83-7	0.01	4	81	4.9
2-(4-メチルフェニル)ベンゼンカルボニトリル	114772-53-1	3	33	47	71
n-ラウリン酸 (ドデカン酸)	143-07-7	0.3	100	14	730
4,4'-スルホニルジフェノール	80-09-1	0.1	2.9	84	3.4
(RS)-1,1'-ビ-2-ナフトール	602-09-5	0.02	0.03	33	0.08
(S)-1,1'-ビ-2-ナフトール	18531-99-2	0.02	0.03	32	0.08

3. 結果および考察

LC/Q-TOF/MS/MSにより存在が確認された9種類の化学物質の推定濃度と回収率を表1に示す。これらの標準物質の添加回収率 (n=2) は14~84%で、スクリーニングの目的には十分であるが、定量には検討が不十分であるため、推定濃度として示した。表1に掲げた物質の検出例として、底質試料及び標準物質から得られたDicyclohexylamineの[M+H]⁺相当のm/zのマスクロマトグラム(50mDaの質量精度)を図2に示す。標準品及び底質試料のマスクロマトグラムは底質試料より約100倍程度多いと思われ、標準の保持時間が幾分早いですが、両者のクロマトグラムは良く一致している。

また、検出限界未満であるが存在が疑われる10物質および2同族体の検出限界と回収率を表2に示す。その測定例としてPropylthiouracilの標準および底質のマスクロマトグラムを図3に示す。標準で観測される保持時間1.5分、2.4分付近のピークは底質試料にも存在するが存在比が異なる。標準添加などマトリクスの影響を検討することで存在の有無を明らかにできると考えられる。

4. 結論

LC/Q-TOF/MS/MSによる高分解能のマスクロマトグラフィーを行うことで、標準物質の使わず、かつそれに関連する分析時間や費用を浪費することなく、環境試料中に存在する可能性のある化学物質をスクリーニングできる。またLC/Q-TOF/MS/MSのプロダクトイオン、中性ロスには構造情報が含まれ、今後定性分析に活用できる可能性があり、その可能性の研究を進めている。本研究にご尽力いただいた角井氏、大野氏はじめ当時の環境安全課の諸氏、分析に尽力された(株)住化分析センターの諸氏に感謝します。

表2 底質中に検出下限未満で存在が疑われる物質と底質からの回収率

	CAS-N.O.	検出下限値	平均回収率
		(ng/g-wet)	(%)
1-オクテン	111-66-0	0.5	31
1,3-チアゾリジン-2,4-ジオン	2295-31-0	20	4
6-ピニル-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン	3194-70-5	0.1	1
2-クロロベンジルアミン	89-97-4	0.2	7
p-ブチルフェノール	1638-22-8	0.3	31
2-アミノ-5-ニトロベンゾニトリル	17420-30-3	0.02	73
2,3-ジヒドロ-6-プロピル-2-チオキソ-4(1H)-ピリミジン (別名プロピルチオウラシル)	51-52-5	0.4	33
ジ-p-トリルアミン	620-93-9	0.01	11
ビス(2-エチルヘキシル)アミン	106-20-7	0.03	77
4,4'-(2-エチルヘキシリデン)ジフェノール	74462-02-5	0.3	8
α-[(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン) (別名ポリ(オキシエチレン)=オクチルフェニルエーテル)	9036-19-5	0.1	5
ポリ(オキシエチレン)=3,5-ジメチル-1-(2-メチルプロピル)ヘキシルエーテル	60828-78-6	0.5	38

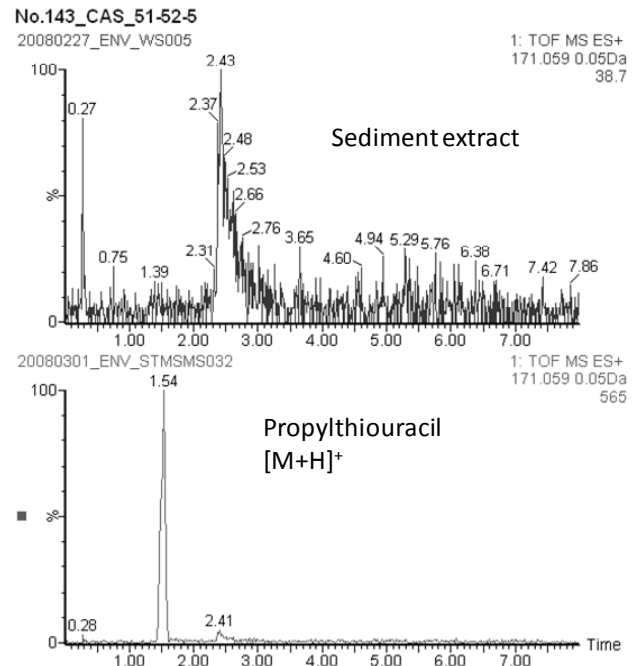


図3 底質試料およびPropylthiouracilの[M+H]⁺に相当するm/zの高分解能マスクロマトグラム