

資料

GC/MSを用いる土壌中有機汚染物質の網羅分析に関する研究 —スルホキシドカラムクリーンアップの適用—

宮脇崇・飛石和大・竹中重幸

土壌中有機汚染物質の網羅分析用のクリーンアップとして、スルホキシドカラムに注目し、その適用性について検討した。本研究では、農薬及び多環芳香族炭化水素、計 82 物質を対象に添加回収試験を行った。その結果、対象とした 82 物質のうち 80 物質が目標回収率 70-120%を達成した。水・オクタノール分配係数 (LogP) が 2 未満の一部の物質を除く、ほぼすべての物質に適用できたことから、有機汚染物質の網羅分析用のクリーンアップ手法として有用であることが示された。

[キーワード：スルホキシドカラム、スクリーニング、有機汚染物質、土壌]

1 はじめに

近年、質量分析技術の向上に伴い、環境中の有機汚染物質を網羅的に計測する研究例が増えている^{1),2)}。網羅分析では、より多くの化学物質を測るため、精製などのロスを生じる操作は極力省くことが望まれる。しかしながら、土壌や底質など、夾雑成分を多く含む試料を分析する場合は、分析精度の確保や機器の保守の観点から、精製操作は必要である。

クリーンアップ技術の一つに、トランス油中PCBの前処理カラムとして知られるスルホキシドカラムがある。このカラムは固定相にスルホキシド基と第二級アミン塩を持ち、芳香族化合物と脂肪族炭化水素の分離に優れていることから、他の環境分析への応用例もある^{3),4)}。本研究では、このスルホキシドカラムを網羅分析用のクリーンアップとして適用できるか、基礎的検討を行った。幅広い物性値を持つ 82 物質を対象に、標準物質による添加回収試験を行い、その有効性と限界について評価した。以下にその詳細を報告する。

2 実験方法

2・1 試薬

添加回収試験に使用した標準品は、和光純薬工業製の 68 種農薬混合標準液と多環芳香族炭化水素混合標準液(重要汚染物質試験用)である。定量用の内標準物質は、林純薬工業製の NAGINATA 用内標準 MixIIIを使用した。各標準物質は、アセトン又はヘキサンで希釈を行い、濃度を 10 ng・ μL^{-1} に調整して使用した。なお、スルホキシドカラムは、シグマアルドリッチ製の Supelclean sulfoxide (3 g/6 mL) を使用した。

2・2 添加回収試験(分画試験)

添加回収試験の前に、スルホキシドカラムのコンディショニングを行った。カラムをバキュームマニホールドに取り付け、アセトン 10 mL 及びヘキサン 10 mL でコンディショニングした。その後、標準液をカラムに添加し、ヘキサン 1 mL で洗いこみを行った後、ヘキサン 4 mL を流して、これを回収した (Fraction-1)。続いて、30%アセトン/ヘキサンを溶離液として 20 mL の溶出を行い、5 mL 毎にその溶出液を回収した (Fr. 2-5)。それぞれのフラクションの溶液は窒素気流下で 100 μL 以下に濃縮した後、NAGINATA 用内標準物質を 100 ng 添加し、100 μL にメスアップして測定用の試料液とした。

2・3 測定

測定は、四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 (Agilent, 6890/5973N) により行った。測定条件を表 1 に示す。データ解析は、約 1000 物質の保持時間、マススペクトル及び検量線情報を登録したデータベースソフト NAGINATA (西川計測株式会社) を用いて行い、今回対象とした 82 物質について定性・定量した。

表 1 GC/MS 測定条件

GC/MS (NAGINATA)	
Instrument	Agilent 5973 GCMSD
GC conditions	Column: HP-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm Oven temp.: 70°C (2min) - 25°C/min - 150°C (0min) - 3°C/min - 200°C (0min) - 8°C/min - 280°C (10min) - 10°C/min - 300°C Injection temp.: 250°C Transfer temp.: 280°C Injection mode: Splitless Injection volume: 2 μL
MS conditions	Ionization mode: EI (70eV) Source temp.: 230°C, Quadrupole temp.: 150°C Scan range: 35-550 m/z Scan rate: 0.35 sec/scan

3 結果と考察

3・1 添加回収試験の結果

農薬及び多環芳香族炭化水素、計 82 物質を対象に、スルホキシドカラムによる添加回収試験を行った。本試験では、対象物質の溶出挙動を調べるため、溶出液を 5 mL 毎に回収して、それぞれの画分について分析を行った。その結果を表 2 に示す。本試験では 3 回の繰り返し試験を行っており、表中の回収率はそれらの平均値を表している。なお、各試験における回収率の相対標準偏差は 20 %未満であった。

対象とした 82 物質のうち、目標回収率 70–120 %を達成したのは 80 物質であり、そのうち 77 物質において 80 %以上の回収率が得られた。また、ほとんどの物質が Fr. 3 までに溶出しており、30 %アセトン/ヘキサンを 10 mL 流すことで全体の 9 割以上が回収できることが分かった。ところで、スルホキシドカラムは試料液の添加後に、ヘキサンを流すことで夾雑成分を溶出させる機能を持つが、本試験では対象物質の溶出は確認されなかった。これらの結果から、ヘキサン溶出による対象物質のリークはないことが示され、有機汚染物質の網羅分析用のクリーンアップとして有効であることが分かった。

一方、目標回収率を下回った物質は、Dimethoate、及び Dichlorvos であった。本試験で得られたトータルの回収率はそれぞれ 11 %、13 %であった。これらの回収率結果をもとに、本カラムクロマトグラフィーの適用限界について以下に考察する。

3・2 スルホキシドカラムの適用限界に関する考察

今回対象とした物質は、水・オクタノール分配係数 (LogP) 及び水溶解度がそれぞれ 0.78–7.1、0.00019–25000 mgL⁻¹であり、広い物性値を持つ。一方、スルホキシドカラムは固定相にシリカゲルを使用しているため、極性を持つ物質は相互作用することが予想される。そこで、対象物質の物性値 (LogP・水溶解度) と回収率との関係を調べるため、主成分分析により解析を行った。なお、対象物質の溶出挙動を反映させるため、回収率のデータは、Fr. 1 から Fr. 3 (30 %アセトン/ヘキサン 5–10 mL画分) までを総和した値を使用した。その結果を図に示す。

各プロットは対象物質を表しており、大きくグループ I、II 及び III に分けることができた。グループ I は、LogP が概ね 2 以上の物質で、一般的に回収率が高かったことを表す。グループ II は、親水性物質の中で回収率が比較的高かったものであり、Metalaxyl (LogP 1.7、水溶解度 8400 mgL⁻¹)、Pyroquilon (LogP 1.6、水溶解度 4000 mgL⁻¹) がこれにあたる。つまり、本カラムクロマトグラフィーの

適用範囲内の物質を表す。一方、グループ III は親水性物質の中で回収率が著しく低かったものを表し、Dimethoate (LogP 0.78、水溶解度 25000 mgL⁻¹) や Dichlorvos (LogP 1.5、水溶解度 8000 mgL⁻¹) がこれにあたる。すなわち、本カラムの適用外の物質を表す。グループ III は II よりも物質の親水性が高いことから、それらの物性値が、本カラムクロマトグラフィーの適用限界を示す一つの目安になることが考えられた。しかしながら、Flutolanil のように LogP が 3.7 でありながら、Fr. 3 までの回収率が低い物質もあり (表 2)、単純に物性値だけではなく、スルホキシド基や第二級アミン塩による化学的な相互作用等も深く関わることが推察された。今後、そのような作用を持つ化合物についても検討していきたい。

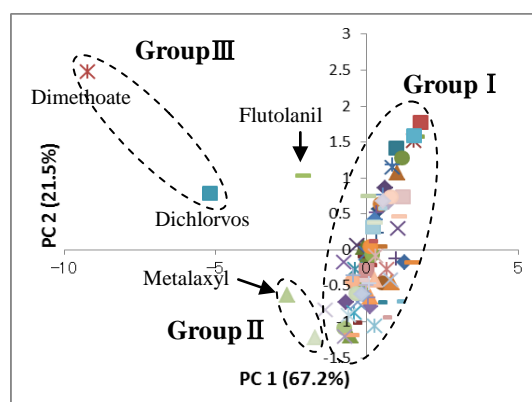


図 主成分分析の結果

4 まとめ

土壌中有機汚染物質の網羅分析用のクリーンアップとして、スルホキシドカラム (3 g/6 mL) を対象に検討を行った。その結果、対象物質の 95 %以上が目標回収率を達成し、その有効性が確認された。これまでに、スルホキシドカラムを網羅分析用のクリーンアップとして適用した例はほとんどなく、環境分析において新たな技術情報を提供することができた。

文献

- 1) 陣矢大助ら：環境化学，21，35–48，2011.
- 2) 大窪かおりら：第23回環境化学討論会講演要旨集，601–602，2013.
- 3) 岩村幸美ら：環境化学，19，527–535，2009.
- 4) 姉崎克典：環境化学，21，257–264，2011.

表2 添加回収率試験の結果 (各フラクション 単位 : %)

Compounds	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	Fraction 5	Total	LogP	Water solubility mgL ⁻¹
	Hex 5mL	30%Ace 0-5mL	30%Ace 5-10mL	30%Ace 10-15mL	30%Ace 15-20mL			
2-Methyl naphthalene	0	87	0	0	0	87	4.9	0.28
Acenaphthene	0	84	0	0	0	84	3.9	3.9
Acenaphthylene	0	82	0	0	0	82	3.9	16
a-Endosulfan	0	77	0	0	0	77	3.8	0.51
Alachlor	0	84	7	0	0	90	3.5	240
Anilofos	0	15	86	0	0	101	3.8	14
Anthracene	0	88	1	0	0	89	4.5	0.043
Atrazine	0	0	89	1	0	90	2.6	33
b-Endosulfan	0	41	46	0	0	87	3.8	0.45
Benfluralin	0	86	1	0	0	86	5.3	0.10
Benzo(a&j&b)fluoranthene	0	56	32	0	0	87	6.1	0.00162
Benzo(a)pyrene	0	50	43	0	0	93	5.8	0.0015
Benzo(c)anthracene	0	74	14	0	0	88	5.8	0.0094
Benzo(ghi)perylene	0	20	79	0	0	99	6.6	0.00026
Benzo(k)fluoranthene	0	56	37	0	0	93	6.1	0.00080
Bifenox	0	19	88	0	0	107	4.5	0.40
Bromobutide	0	27	76	0	0	103	3.5	3.5
Buprofezin	0	90	3	0	0	93	4.3	0.90
Butamifos	0	37	77	0	0	114	4.6	6.2
Cafenstrole	0	0	85	20	0	105	3.2	2.5
Captan	0	0	89	0	0	89	2.4	3.3
Chlormitofen (CNP)	0	88	14	0	0	103	5.0	0.76
Chloroneb	0	78	2	0	0	80	3.4	8.0
Chlorpyrifos	0	86	0	0	0	86	5.0	1.1
Chrysene	0	69	20	0	0	88	5.8	0.002
Diazinon	0	88	1	0	0	89	3.8	40
Dibenzo(a,h)anthracene	0	18	82	0	0	100	6.8	0.0025
Dichlobenil	0	73	6	0	0	79	2.7	21
Dichlorvos (DDVP)	0	4	6	2	2	13	1.5	8000
Dimepiperate	0	108	0	0	0	108	4.0	20
Dimethametryn	0	17	68	0	0	85	3.9	50
Dimethoate	0	0	0	0	11	11	0.78	25000
Disulfoton	0	88	2	0	0	89	4.0	16
Dithiopyr	0	82	3	0	0	85	4.8	1.4
Edifenphos	0	7	78	0	0	86	3.5	56
EPN	0	52	68	0	0	119	4.8	3.1
Esprocarb	0	85	0	0	0	85	4.6	4.9
Ethofenprox	0	95	4	0	0	100	7.1	0.001
Etridiazole (Echloomezol)	0	89	0	0	0	90	3.4	120
Fenitrothion	0	0	71	0	0	71	3.3	38
Fenobucarb	0	9	81	0	0	90	2.8	420
Fenthion	0	60	26	0	0	86	4.1	7.5
Fluoranthene	0	83	4	0	0	87	5.2	0.26
Fluorene	0	86	0	0	0	86	4.2	1.7
Flutolanil	0	0	27	81	0	108	3.7	6.5
Fthalide	0	31	66	0	0	97	3.2	2.5
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0	31	66	1	0	99	6.7	0.00019
Iprobenfos	0	88	10	0	0	98	3.3	400
Iprodione	0	0	88	0	0	88	3.0	14
Isofenphos	0	78	25	0	0	103	4.1	22
Isoprocarb	0	1	84	0	0	85	2.3	400
Isoprothiolane	0	17	78	0	0	95	3.3	54
Isoxathion	0	76	40	0	0	116	3.9	1.9
Malathion	0	54	35	0	0	89	2.4	143
Mefenacet	0	0	90	12	0	103	3.2	4.0
Mepronil	0	0	88	22	0	110	3.7	13
Metalaxyl	0	0	85	0	0	85	1.7	8400
Methidathion	0	0	86	0	0	86	2.2	190
Methyl dymron	0	23	81	0	0	104	3.0	120
Molinate	0	86	0	0	0	86	3.2	970
Naphthalene	0	80	0	0	0	80	3.3	31
Napropamide	0	52	57	0	0	109	3.4	73
Pencycuron	0	0	76	4	0	81	4.8	0.30
Pendimethalin	0	90	2	0	0	92	5.2	0.30
Phenanthrene	0	84	2	0	0	85	4.5	1.2
Phenthoate	0	67	29	0	0	96	3.7	11
Piperophos	0	87	20	0	0	107	4.0	25
Pretilachlor	0	90	3	0	0	93	4.1	50
Procymidone	0	56	29	0	0	85	3.1	4.5
Propyzamide	0	3	88	0	0	91	3.4	15
Pyrene	0	83	4	0	0	87	4.9	0.135
Pyributicarb	0	93	8	0	0	101	5.2	0.32
Pyridaphenthion	0	0	89	5	0	94	3.2	100
Pyriproxyfen	0	92	8	0	0	100	5.6	0.37
Pyroquilon	0	0	86	2	0	88	1.6	4000
Simazine	0	0	66	31	0	98	2.2	6.2
Simetryn	0	0	86	10	0	96	2.6	400
Terbucarb	0	83	9	0	0	92	5.3	7.0
Thenylchlor	0	0	92	1	0	93	3.5	11
Thiobencarb	0	85	1	0	0	86	3.4	28
tolclofos-methyl	0	80	5	0	0	85	4.6	1.1
Trifluralin	0	88	0	0	0	88	5.1	24