研究論文

廃棄物埋立地浸出水等に含まれる化学物質のLC/MSによる 固相抽出法を用いたスクリーニング法に関する研究

上堀美知子*・今村 清*・石井善昭**
長谷川敦子***・吉田寧子****・鈴木 茂*****

要 旨

廃棄物埋立地浸出水等に含まれる化学物質のスクリーニングを目的とした液体クロマトグラフィー／質量分析法(LC/MS)のための前処理法について検討した。対象物質は化学物質排出把握管理促進法(PRTR)に指定されている物質等から153物質を選んだ。不法投棄された廃棄物埋立地周辺からの浸出水等3種類の試料水にそれらを添加して調製した試料水100mlを直列に接続したSep Pak OASIS-HLB (HLB)及びSep-Pak AC-2 (AC-2)に10ml/minで通水した。HLBはヘキサンで溶出(HLB-Hexane)後メタノールにより溶出(HLB-MeOH)した。AC-2はクロロホルムで溶出(AC-2-CHCl₃)した。HLB-MeOH溶出液からは83物質、HLB-Hexaneからは41物質及びAC-2-CHCl₃からは23物質検出された。全体で検出された物質は84物質であり、2つの溶出液から検出された物質も見られた。ほとんどの物質はHLB-MeOH溶出液から検出されたので、この溶出液をLC/MSで測定することにより浸出水等に含まれる化学物質の大半を1 µg/l程度の濃度で確認することが可能であった。

キーワード：スクリーニング、固相抽出法、浸出水、液体クロマトグラフィー／質量分析法

1. はじめに

不法投棄廃棄物に関する環境省報道発表資料¹⁾では、不法投棄件数及び投棄量は平成10～11年度をピークに減少傾向にあった。しかし、平成15年度の件数は894件、投棄量が74.5万トンとなり平成5年度の調査開始以来最大となる年も見られた。このような不法投棄の防止対策とともに汚染された周辺環境における土壌やその浸出水等に含まれる有害な重金属や有機化学物質等の実態を把握することが必要である。

有機化学物質を定量、定性する分析手段としてガスクロマトグラフィー／質量分析法(GC/MS)及び液体クロマトグラフィー／質量分析法(LC/MS)は有効な方法である。GC/MSでは廃棄物処分場における

有害物質の挙動解明や揮発性有機化合物に関する簡易分析法等に関する研究が報告されている²⁻⁴⁾。一方、LC/MSは、GC/MSでは揮発性が低いために分析が難しいとされる物質や極性が高い物質については誘導体化の必要がある物質あるいは熱に不安定な有機化学物質を誘導体化等することなく直接分析の対象とすることができ、近年における装置の性能の著しい向上に伴い環境試料等の分析に応用^{5,6)}されている。

著者らは、すでに廃棄物埋立地浸出水等に含まれる化学物質の実態を把握するための簡易分析としてLC/MS分析スクリーニング法の検討を行ってきた。LC/MS分析スクリーニング法は、試料等に含まれる化学物質を分離・精製するための前処理法及びLC/MSデータベースによる検索システムから構成される

*大阪府環境情報センター Michiko UEBORI, Kiyoshi IMAMURA

**（株）環境管理センター 環境基礎研究所 Yoshiaki ISHII

***神奈川県環境科学センター Atsuko HASEGAWA

****（株）住化分析センター Yasuko YOSHIDA

*****（独）国立環境研究所 Shigeru SUZUKI

2005年11月14日受付

2006年2月2日受理

が、検索システムについてはすでに報告した⁷⁾。

本報では、LC/MS 分析スクリーニング法の前処理法としての固相抽出法について検討したので報告する。前処理法は浸出水等の試料に含まれる化学物質の 1 $\mu\text{g}/\ell$ レベルでの存在を確認することを目的とする。

2. 実 験

2.1 対象化合物及び試薬

対象とした物質は、PRTR の第 1 種指定物質の中で平成13年までに分析法が開発されていない物質⁸⁾、これまでに廃棄物関連試料から検出例が報告された物質^{3, 9, 10)} 及び水／オクタノール分配係数 (log Pow) 等の物性から LC/MS 分析に適すると考えた153物質⁷⁾を選んだ。153物質の分子量は56～1053, log Pow は -2.71～7.6の範囲である。これらの標準物質は関東化学(株)及び和光純薬工業(株)製の試薬特級あるいは一級試薬を使用した。各標準品をアセトニトリルあるいはメタノールに溶解して10～1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のアセトニトリルあるいはメタノール溶液を調製し標準原液とした。標準溶液 (1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) は物性、イオン化法及び LC 分離状況等を考慮して5つのグループに分類し、グループごとの混合標準溶液をアセトニトリルで適宜希釈して調製した。

アセトニトリル、メタノール等その他の溶媒類は和光純薬工業(株)製液体クロマトグラフ及び残留農薬試験用を使用した。

固相抽出カートリッジは Waters 社製 Sep-Pak OASIS HLB (HLB) 及び Sep-Pak AC-2 (AC-2) を使用した。

2.2 装置及び測定条件

分析装置は TSQ7000 (Thermo Quest 社製)、API3000 (Applied Biosystems MDS SCIEX 社製) HP1100MSD (Agilent Technologies 社製) 及び ZMD 4000 (Waters Associates 社製) を使用した。イオン化法はエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) あるいは大気圧化学イオン化法 (APCI) の正イオン (positive) 及び負イオン (negative) モード、定量は選択的イオン検出法 (SIM) で行った。MS 条件は各装置の最適条件に設定した。SIM 分析でのモニターイオンは既報⁷⁾ において得られた各物質のベースピークを設定した (表 1)。分析カラムは、同じ製造ロットの SUMIPAX ODS-A (2.0 mm i.d. $\times$ 150 mm, 5 μm) を使用した。測定条件を表 2 (48頁) に示す。

2.3 固相抽出法による分画

固相を用いた成分の捕集は、固相抽出カートリッジ HLB と AC-2の順に直列に連結した2つの固相に各試料水を10ml/min の流速で通水することによって行った。処理した HLB はヘキサン 5 ml で溶出した画分 (HLB-hexane)、次にメタノール 5 ml で溶出した画分 (HLB-MeOH) の2つに分画した。また、AC-2はクロロホルム 5 ml で溶出 (AC-2-CHCl₃) した。なお、HLB-MeOH 及び AC-2-CHCl₃は窒素気流中で濃縮し、水／アセトニトリル (1/1) を加えて 4 ml に定容した。HLB-hexane も同様に処理してアセトニトリルで 4 ml に定容した。分画操作フローを図-1 (48頁) に示す。

2.4 試験液の調製

固相抽出による前処理の検討のための試験液は、浸出水 (不法投棄された廃棄物埋立地周辺からの浸出水: pH8.4)、底質水抽出液 (不法投棄された廃棄物埋立地周辺から採取した底質を水で抽出した抽出液: pH8.1) 及び土壌水抽出液 (不法投棄された廃棄物埋立地周辺から採取した土壌を水で抽出した抽出液: pH7.3) の3種類のマトリックスの各試料水100ml に5グループに分類した対象物質を各 4 μg 添加 (最終溶液濃度: 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) し、Na₂SO₄ 20 g を加えて溶解し2.3の方法で分画して調製した。1つの試料水については HLB-hexane, HLB-MeOH 及び AC-2-CHCl₃溶出画分についてそれぞれ5グループの合計15のフラクションとなった。純水についても同様の操作を行った (対象試料)。使用した固相抽出カートリッジ HLB 及び AC-2は、あらかじめメタノール 5 ml 及び水10ml で洗浄した。

2.5 標準溶液及び試験液の測定

3種類の試料水の試験液について、浸出水は TSQ7000、土壌水抽出液は API3000及び底質水抽出液は1100MSD の各装置で測定した。対象試料は ZMD4000で測定した。標準溶液の測定は4機種の装置でそれぞれ測定した。定量はSIM 分析でのモニターイオンの設定や装置の制約等から positive と negative モードを適宜選択し測定した。試料水を通して捕集し分画した HLB-Hexane, HLB-MeOH 及び AC-2-CHCl₃ の各溶出画分からの物質の回収率は、標準溶液で得られた各物質の面積と比較して求めた。

3. 結果及び考察

本報における前処理法を含む LC/MS スクリーニング

表 1 平均回収率及び検出頻度

化学物質	PRTR No.	モニターイオン m/z		Log Pow	平均回収率（％）* ¹ 及び検出試料* ²						
		正イオン	負イオン		HLB-Hexane		HLB-MeOH		AC- 2 -CHCL ₃		
					平均 回収率 （％）	検出 試料 * ²	平均 回収率 （％）	回収 率比 * ³	検出 試料 * ²	平均 回収率 （％）	検出 試料 * ²
アジピン酸ジ（2 - エチルヘキシル）	9	372		6.11	22	ABC	155	1.3	ABC	11	AB
アニリン	15	94		0.9	- * ⁴		21	0.6	B	-	
アミトロール	19	85		-0.86	0.3	A	0			1	A
ビスフェノール A	29		227	3.32	-		76	1.4	BC	-	
エチレンチオ尿素	32	103		-0.66	-		2.3	0.6	A	7	A
フェナセチン	52	180		1.58	-		56	0.7	ABC	-	
4 - <i>t</i> - オクチルフェノール	59		205	5.28	-		28	0.4	ABC	-	
ノニルフェノール	242		219	5.99	35	AB	28	0.4	ABC	3	A
2,6- キシレノール	62		121	2.36	-		50	1.2	BC	-	
2,4- キシレノール	2 種 -17		121	2.3	-		60	1.0	C	-	
<i>p</i> - ブロモフェノール	67		171,173	2.59	-		66	0.9	BC	-	
<i>o</i> - クロロアニリン	71	128		1.9	-		28	0.6	BC	-	
<i>p</i> - クロロアニリン	72	128		1.83	-		30	0.7	ABC	-	
<i>m</i> - クロロアニリン	73	128		1.88	-		81	1.2	C	-	
メトラクロール	76	284		3.13	1	B	57	0.7	ABC	-	
フルアジナム	78		463	3.56	-		44	1.1	ABC	-	
ジフェノコナゾール	79	406		4.3	2	B	31	0.5	ABC	-	
MCPA	97		199* ⁶	3.25	-		22	0.2	AB	-	
チオベンカルブ	110	258		3.4	7	BC	43	0.5	ABC	-	
MOCA	120	267		3.91	2	B	18	1.5	ABC	-	
フルスルファミド	125		243,413	2.8	-		80	1.1	ABC	-	
ジウロン	129	233		2.68	0.1	A	54	0.7	ABC	-	
リニュロン	130	249		3.2	1	B	59	0.6	ABC	-	
プロチオホス	153	345* ⁵		5.67	21	C	20	1.5	BC	-	
ジフェニルアミン	159	170		3.5	-		35		ABC	-	
2,6- ジメチルアニリン	163	121		1.84	-		29	0.5	ABC	-	
<i>o</i> - トリジン	171	213		2.34	-		31		BC	-	
フェントエート	173	321		3.69	2	C	47	0.5	AC	-	
アイオキシニル	174		370	6.42	4	B	8	0.2	BC	1	B
チオ尿素	181	77* ⁶		-1.08	-		51	0.6	A	-	
ピラクロホス	183	361		3.77	1	B	31	0.6	ABC	-	
ダイアジノン	185	305		3.81	9	ABC	34	0.6	ABC	<0.1	A
イソキサチオン	189	314		3.73	2	BC	32	0.4	ABC	-	
クロルピリホスメチル	194	324		4.31	14	ABC	37		BC	40	A
プロフェノホス	195	375		4.68	1	B	32	0.7	ABC	-	
イプロベンホス	196	289		3.34	-		51	0.9	ABC	-	
チウラム	204	241		1.73	-		7	0.2	A	-	
塩化シアヌル	212		183	1.73	-		93		B	-	
トリクロビル	216		254	2.53	-		38	0.4	A	-	
1,3,5- トリグリシジルイソシアヌラート	218	298		-0.8	-		55	0.7	ABC	14	B
トリフルラリン	220	336		5.34	12	BC	6	0.2	BC	-	
2,4,6- トリブロモフェノール	221		329	4.13	9	B	89	1.1	ABC	-	
<i>o</i> - トルイジン	225	108		1.32	-		40	0.9	ABC	-	
<i>p</i> - トルイジン	226	108* ⁶		1.39	-		22	0.3	B	-	
クロフェンテジン	247	303		3.1	2	B	5	0.9	ABC	-	
エチオン	248	385		5.07	5	BC	38	0.5	ABC	-	

化学物質	PRTR No.	モニターイオン m/z		Log Pow	平均回収率 (%) * ¹ 及び検出試料* ²						
		正イオン	負イオン		HLB-Hexane		HLB-MeOH		AC- 2 -CHCL ₃		
					平均 回収率 (%)	検出 試料 * ²	平均 回収率 (%)	回収 率比 * ³	検出 試料 * ²	平均 回収率 (%)	検出 試料 * ²
2 - ビニルピリジン	256	106		1.54	-		38	1.6	B	-	
ピテルタノール	257	338		4.16	-		41		ABC	-	
フタル酸ジメチル	-	195		1.56	0.3	A	54	0.7	ABC	-	
フタル酸ジエチル	-	223		2.47	2	AC	60	1.2	ABC	1	A
フタル酸ジ- <i>n</i> - ブチル	270	279		4.5	30	ABC	61	1.1	ABC	31	ABC
フタル酸ジイソブチル	2 種 -60	279		4.11	15	AC	31	0.5	AC	8	AC
フタル酸ジブピル	-	251		3.27	2	ABC	48	0.8	ABC	0.1	A
フタル酸ジベンチル	-	307		4.85	4	ABC	41	0.6	ABC	2	A
フタル酸ジヘキシル	-	336		6.82	14	ABC	149	1.7	ABC	2	ABC
フタル酸ジヘプチル	271	364		7.56	28	ABC	145	1.9	ABC	24	BC
フタル酸ブチルベンジル		313		4.94	28	B	31	0.6	ABC	18	B
フタル酸ジ- <i>n</i> - オクチル	269	392		5.22	23	AB	29	0.7	ABC	17	AB
フタル酸ジ (2 - エチルヘキシル)	272	392		7.6	54	ABC	227	2.2	ABC	60	ABC
フタル酸ジアリル	-	247		3.23	2	B	52	1.2	ABC	-	
ピリダベン	280	366		6.37	3	AB	39		ABC	1	AB
オサダン	289	519,520* ^{6, 7}		5.2	187	B	35		AB	27	B
ペンタクロロフェノール	303		265	5.12	-		80	1.0	B	-	
メタクリル酸	314		85	0.93	-		1	0.1	A	-	
イソプロカルブ	325	194		2.31	-		58	1.1	ABC	-	
プロボキスル	326	210		1.52	-		71	0.8	ABC	-	
XMC	328	180		2.23	-		73	0.8	ABC	-	
フェノブカルブ	330	208		2.78	1	B	47	0.9	ABC	-	
アミトラズ	332	295		5.5	1	AB	6	0.2	ABC	-	
キノメチオネート	334	235		3.78	-		16		B	8	B
ジメピレート	337	187		4.02	<0.1		50	0.7	ABC	-	
ピリブチカルブ	342	331		5.18	2	AB	34	0.7	ABC	0.2	A
メトキサレン	343	217		2.14	-		54	0.8	ABC	-	
<i>p</i> - クレシジン	344	138		1.67	-		48	1.7	ABC	-	
リン酸トリス (2 - クロロエチル)	352	285		1.44	-		110	1.6	BC	-	
リン酸トリ- <i>n</i> - ブチル	354	267		4.0	2	B	36	0.8	ABC	-	
<i>N</i> - エチルアニリン	2 種 -10	122		2.16	-		20	1.1	AB	-	
<i>m</i> - クレゾール	-		107	1.96	-		1	0.01	A	-	
シクロヘキサノン	-	99* ^{5, 7}		0.81	-		30		C	-	
2,4,6- トリクロロフェノール	-		197	3.87	-		88	1.1	BC	-	
アセフェート		184		-0.9	-		64	3.6	ABC	1	A
ジシクロヘキシルアミン	-	182* ⁶		3.5	-		25	0.4	B	-	
2,4- ジニトロアニリン	-		182	1.84	0.1	A	64	0.7	ABC	-	
メソミル	-	163		0.6	-		58	0.7	ABC	-	

* 1 : 0.1%以上の回収率が得られた物質の3種類の試料水についての平均回収率

* 2 : 0.1%以上の回収率が得られた試料

(A : 浸出水 ; A機種で測定, B : 底質水抽出液 ; B機種で測定, C : 土壌水抽出液 ; C機種で測定)

* 3 : 対象試料の回収率に対する3種類の試料水の平均回収率の比

* 4 : 検出せず

* 5 : A機種でモニターイオン測定不可

* 6 : C機種でモニターイオン測定不可

* 7 : D機種でモニターイオン測定不可

表2 分析条件

MS	TSQ7000 (Therm Quest 社製) : A機種	
	イオン化モード	ESI/positive & negative
	スプレー電圧	±4.5kV
	加熱キャピラリー温度	350℃
	ソースガス圧	N ₂ : 80psi
	オグジラリーガス流量	N ₂ : 40unit (16 ℓ /min相当)
MS	API3000 (Applied Biosystems MDS SCIEX 社製) : B機種	
	イオン化モード	APCI/positive & negative
	イオン源温度	350℃
	ネブライザー電流	± 3 μ A
	ネブライザーガス	10psi
	カーテンガス	6 psi
MS	HP1100MSD (Agilent Technologies 社製) : C機種	
	イオン化モード	APCI/positive & negative
	キャピラリー電圧	± 3 kV
	フラグメンター電圧	± 60, ±120V
	ガス温度	320℃
	イオン源温度	320℃
	乾燥ガス流量	8.0 ℓ /min
	ネブライザー圧	40psig
MS	ZMD4000 (Waters Associates 社製) : D機種	
	イオン化モード	ESI/positive & negative
	キャピラリー電圧	± 3 kV
	コーン電圧	±25V
	ソース温度	110℃
	脱溶媒ガス	350 ℓ /hr
	脱溶媒ガス温度	350℃
	コーンガス	50 ℓ /hr
LC	カラム	SUMIPAX ODS-A (2.0mm i.d. ×150 mm, 5μm) (A) アセトニトリル / (B) 水
	移動相	1% (A, 3 min) — 25min — 99% (A, 15min) — 2 min — 1% (A, 13min)
	流速	0.2ml/min
	注入量	5.10 μ ℓ

グ法の構成を図-2に示す。LC/MSスクリーニング法は、浸出水等に含まれると予想される化学物質の存在の有無を確認することが目的である。したがって、前処理法は操作が簡便であり、同時により多くの化学物質に対応できる方法を選択した。

3.1 固相抽出による前処理法について

本報では、スクリーニングのための前処理法として溶媒使用量が少なく操作が簡便な固相抽出法を用いた。1段目に疎水性物質の保持に適する固相、2段目に親水性物質の保持に適する固相として市販されている性質の異なる2種類の固相抽出カートリッジ (HLB 及び AC-2) を組み合わせて回収率ならびに分画について検討した。HLBは多孔性ポリマータイプで広い pH 範囲 (1~14) で使用可能であり水に対する浸潤性が良い。AC-2は活性炭を充填したカートリッジである。各固相の溶出は、HLBでは疎水性物質をヘキサンで溶出し、その後に極性物質をメタノールで溶出した。2段目の AC-2はクロロホルムで溶出した。

LC/MSスクリーニング法での前処理法は、浸出水等に含まれると考えられる多種類の化学物質の存在を確認することを目的とするため、HLB 及び AC-2の固相による試験液の各画分の回収率を求め、実試料中での存在の確認の可能性について検討した。

対象物質153物質中、いずれの機種においても標準物質でマススペクトルが得られずモニターイオンの設定ができなかった物質が26物質⁷⁾あった。これらの物質を除く127物質の標準液について SIM 分

*1 : 窒素気流中で濃縮後、水/アセトニトリル (1/1) で4 mlに定容した。

*2 : 窒素気流中で濃縮後、アセトニトリルで4 mlに定容した。

図-1 分画操作フロー

図-2 LC/MS 分析スクリーニング法の全体フロー

析の際のモニターイオンとなる擬分子イオン等のスペクトルが確認できた物質は、機種により若干の差が見られたが79～96物質であり、合計101物質であった。そのうち、AC-2-CHCl₃、HLB-Hexane 及び HLB-MeOH のいずれかの画分で検出された物質は23～83物質であり、合計84物質について回収率を求めた。HLB-Hexane、HLB-MeOH 及び AC-2-CHCl₃ における3種類のマトリックスの異なる試料水について得られた回収率を表1に示した。HLB-Hexane から検出できた物質は41物質あり、ノニルフェノール(回収率：以下省略：35%)、プロチオホス(21%)、トリフルラリン(12%) 及びオサダン(187%)の4物質が主に溶出した。ただし、ノニルフェノール及びプロチオホスは HLB-MeOH から回収率28%及び20%と同程度で検出され、トリフルラリン及びオサダンも HLB-MeOH からそれぞれ6%及び35%回収された。オサダンは高い回収率であった。これら4物質以外の37物質の回収率は0.1%未満～54%の範囲で、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(54%)、フタル酸ジ-n-ブチル(30%)等13物質のフタル酸エステル類が高い値を示した。これらの物質は、可塑剤として使用され環境中に多く存在することは知られており、AC-2-CHCl₃ 及び HLB-MeOH でも検出できた。しかし、それ以外の物質の回収率は、クロルピリホスメチル(14%)、2,4,6-トリブromoフェノール(9%)、ダイアジノン(9%) 及びエチオン(5%)を除くと1%前後と低

い結果であった。また、HLB-Hexane で検出された物質でアミトロール以外は HLB-MeOH に溶出した。この結果、HLB-Hexane で検出された物質の同定・確認は HLB-MeOH を分析することにより可能であり、特に HLB-Hexane を分画する必要がないことがわかった。

AC-2-CHCl₃ から検出できた物質は23物質で、うち主に溶出した物質はアミトロール(1%)、エチレンチオ尿素(7%) 及びクロルピリホスメチル(40%)の3物質であった。しかし、アミトロールとエチレンチオ尿素の回収率は非常に低い値であった。両者は水溶性であり、極性が高い(log Pow: -0.86及び-0.66)ことから HLB では保持されずに AC-2に強く吸着保持されたが、クロロホルムでは十分に溶出できなかったものと考えられた。クロルピリホスメチルは HLB-MeOH でも同程度(37%)

の回収率が得られた。それ以外の20物質の回収率は0.1%未満～60%の範囲で、HLB-Hexane 同様にフタル酸エステル類等(10物質)が高い値を示したが、その他の物質ではオサダン(27%)、1,3,5-トリグリシジルイソシアヌラート(14%) 及びキノメチオネート(8%) 以外は1%程度の低い値であった。また、アミトロール以外は HLB-Hexane の場合と同様に HLB-MeOH から主に溶出した。これらの物質についても前述同様に HLB-MeOH を分析することにより可能であった。他方、アミトロールについては AC-2-CHCl₃ の画分を分析するかあるいは AC-2をメタノール等の他の溶媒で溶出する必要があった。

HLB-MeOH から検出できた物質は83物質であり、そのうちの77物質がこの画分で主として溶出した。HLB-MeOH から溶出した物質の約7割の物質の回収率は30～100%の範囲にあり、全物質の平均回収率は約48%であった。回収率が10%以下の物質はアイオキシニル(8%)、トリフルラリン(6%) 等疎水性の4物質、分解しやすいチウラム(7%) 及びメタクリル酸(1%)、*m*-クレゾール(1%)の水溶性物質等合計8物質であった。チウラムは分解しやすい物質であるため一部が添加後に分解したことが考えられた。メタクリル酸等酸性物質は固相への保持及び溶出とも適切な条件ではないことが考えられた。メタクリル酸等酸性物質の抽出には、酸性条件下での液々抽出が用いられている¹¹⁾ので、これらの物質の捕集には

No.1 リン酸トリス (2-クロロエチル) ($m/z=285$), No.2 ジウロン ($m/z=234$), No.3 フタル酸ジエチル ($m/z=223$), No.4 イプロベンホス ($m/z=289$), No.5 ピラクロホス ($m/z=361$), No.6 フタル酸ジブチル ($m/z=279$), No.7 ダイアジノン ($m/z=305$), No.8 プロフェノホス ($m/z=375$), No.9 エチオン ($m/z=385$), No.10 ビリダベン ($m/z=366$), No.11 アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)

図-3 分析例のマスククロマトグラム (HLB-MeOH 画分) (A: 対象試料水, B: 底質水抽出液)

適切な固相を選択する必要があるものと考えられた。また、回収率が100%以上であった物質はフタル酸ジヘキシル及びフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) 等5物質であり、前述のとおり全ての画分で検出されたことから、前処理あるいは分析の過程での汚染があったと考えられた。また、試料水中に存在した可能性も考えられた。分析結果のクロマトグラムの一部を図-3に示す。

対象物質が試料水中にすでに存在する場合はそれも含めたみかけの回収率となるが、試料水中に存在することの確認は可能である。また、各試料水によって各成分の回収率に若干の差違が認められたが、同定・確認のためには支障となる値ではないと考えたので、結果はまとめて考察した。

3.2 試料水中のマトリックスによる影響

試料水中のマトリックスによる前処理やイオン化等に及ぼす影響について対象試料水 (純水) と比較して検討した。固相抽出法では HLB-MeOH にほとんどの物質が検出され HLB-MeOH を分析することにより同定・確認できることがわかったので、HLB-MeOH の回収率について比較を行った。表1に対象試料に対する回収率の比を示した。対象試料における回収率と比較してその比が1より大きい値を示した物質は22物質あった。そのうち、7物質はフタル酸エステル化合物で3つの画分全てに検出されており対象試料に対する回収率比を求めることが困難であった。また、回収

率比が1.5以上の物質は、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン (MOCA)、2-ビニルピリジン及びリン酸トリス (2-クロロエチル) 等5物質あったが、リン酸トリス (2-クロロエチル) の試料水からの平均回収率が110%であった他は18~48%の範囲で、対象試料での回収率がかなり低い結果となった。回収率比が0.2未満の非常に小さい値を示した物質はメタクリル酸、*m*-クレゾール、アイオキシニル及びチウラムの4物質であった。これらの物質は3.1で記載したように HLB-MeOH での回収率が非常に小さく溶出条件等の検討を要する物質であった。また、2,4-D、フェノール、*N*-メチルアニリン、*o*-, *p*-クレゾール及び2,4,5-Tは対象試料での回収率が49~113%であったが、浸出水等の試料水からは回収されなかった。以上の結果から、フタル酸エステル化合物以外についての試料水に関する平均の回収率比は0.78で、マトリックスによる影響があることがわかった。本報の目的であるスクリーニングとしてはマトリックスによる影響があるものの、廃棄物浸出水等のマトリックスを含む試料水に含まれる1 $\mu\text{g}/\ell$ 程度の化学物質を検出することがわかった。

4. 結 論

廃棄物埋立地浸出水等に含まれる化学物質の実態を把握するために、本報では、LC/MS 分析スクリーニング法の前処理法として迅速・簡便な固相抽出法を検

討した。PRTR法に指定された物質等の有機化学物質について、HLBとAC-2の固相抽出カートリッジの組み合わせにより、HLB-Hexane、HLB-MeOH及びAC-2-CHCl₃の各画分での捕集ならびに回収率を検討した結果、各画分のいずれかで検出された物質は23～83物質であり、合計84物質を捕集し回収率を求めることができた。その約92% (77物質) は主としてHLB-MeOHの画分に溶出しており、他の画分に主として溶出した物質は7物質であった。これらのうちの1物質 (アミトロール) 以外はHLB-MeOHの画分にも溶出した。その結果、HLB-MeOHを測定することにより1 $\mu\text{g}/\ell$ 程度の濃度レベルで存在する83物質の同定・確認が可能であることがわかった。

参考文献

- 1) 環境省廃棄物リサイクル対策部, “産業廃棄物の不法投棄の状況(15年度)について”. (オンライン), 入手先<<http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=5598>>, (参照日 2006-02-02)
- 2) 森田昌敏, 安原昭夫: 廃棄物埋立処分における有害物質の挙動解明に関する研究 (平成10～12年度), 国立環境研究所特別研究報告書 (SR-40-2001)
- 3) 山口貴史, 他: 廃棄物処分場から発生する揮発性有機化合物の簡易測定法に関する検討, 全国環境研究会誌, 29 (4), 190-194 (2004)
- 4) 山田和哉, 浦瀬太郎, 松尾友矩, 鈴木規之: 異なる形式の廃棄物処分場の浸出水中の微量有機成分の計測とその浸出水処理過程での挙動, 水環境学会誌, 22 (1), 40-45 (1999)
- 5) 長谷川敦子, 鈴木 茂: 液体クロマトグラフィー/質量分析法による水質試料中テトラプロモビスフェノールAの分析, 環境化学, 24 (1), 73-79 (2004)
- 6) Asperger, A., Efer, J., Koal, T. and Engewald, W.: Trace determination of priority pesticide in water by means of high-speed on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry using turbulent-flow chromatography column for enrichment and a short monolithic column for fast liquid chromatographic separation. J. Chromatogr. A, 960, 109-119, (2002).
- 7) 上堀美知子, 石井善昭, 長谷川敦子, 吉田寧子, 鈴木 茂, 今村 清: 化学物質検索のための液体クロマトグラフィー/質量分析法で得られたマスマスペクトルデータベースに関する研究, 分析化学, 54 (3), 211-219 (2005)
- 8) (社)日本下水道協会: 下水道における化学物質リスク管理の手引き (案), 平成13年5月
- 9) 森田昌敏, 白石寛明: 廃棄物埋立て処分に起因する有害物質暴露量の評価手法に関する研究, (平成6～9年度), 国立環境研究所特別研究報告 (SR-28-1999)
- 10) 安原昭夫, 他: 廃棄物埋立地浸出水及び処理水中の無機成分, ジオキサン, フェノール類およびフタル酸エステル類の濃度, 第13回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1025-1027 (2002)
- 11) Claudio B., Antonio D. C., Marcello M. and Roberto S.: Evaluation of Graphitized Carbon Black Cartridges for Rapid Organic Trace Enrichment from Water: Application to Priority Pollutant Phenols. Anal. Chem. 58, 2048-2052 (1986)

Study on the screening method of chemicals in leachate samples by solid-phase extraction and LC/MS analysis

Michiko UEBORI, Kiyoshi IMAMURA, Yoshiaki ISHII, Atsuko HASEGAWA,
Yasuko YOSHIDA, Shigeru SUZUKI

ABSTRACT

Simple screening method has been developed for qualitative analysis of chemicals in leachate samples by solid-phase extraction (SPE) and liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS). The target compounds were 153 chemicals selected from the nominated compounds in the law of Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) System. After adding the target compounds to the three kinds of leachate samples, 3 sets of 100ml volumes were passed at a flow rate of 10ml/min through two cartridges of a Sep Pak OASIS-HLB (HLB) and Sep-Pak AC-2 (AC-2) connected in series. The analytes on the HLB cartridge were eluted with hexane (HLB-hexane) followed by methanol (HLB-MeOH), while those on the AC-2 cartridge were eluted with chloroform (AC-2-CHCl₃). The results revealed 41, 83, and 23 chemicals present in the HLB-hexane, HLB-MeOH, and AC-2-CHCl₃ fractions, respectively. The total number of chemicals was 84 since elution of similar chemicals occurred in the two fractions especially in the HLB-MeOH fraction. These results indicated that the chemicals collected on the HLB-MeOH were submitted to the qualitative analysis of the leachate samples at the 1 $\mu\text{g}/\ell$ concentrations by using LC/MS.

Key Words : LC/MS, leachate, screening, solid-phase extraction