

固相抽出-LC/MSによる海水中の界面活性剤の分析

日大生産工(院) ○鈴木 展子 東洋合成工業 宮崎 香名
日大生産工 西垣 敦子・齊藤 和憲・渋川 雅美

【緒言】

産業及び家庭生活から排出される廃棄物が自然環境や社会環境に及ぼす影響は、生物が直面する最も大きな問題の一つである。この環境問題の一つとして、工業排水及び家庭内の生活雑排水中の界面活性剤による汚染がある。

界面活性剤の毒性については以前から多く報告されている。合成洗剤の人体への影響の例をあげると、発ガン促進作用、催奇性、皮膚障害、溶血性などがある。特に陽イオン活性剤(CS)は、低濃度でも毒性を示す。

CSは、ヘアリンスや衣料用柔軟仕上げ剤等の主成分であり、殺菌消毒性があるため微生物分解されにくい。そのため、河川・湖沼・海水中に残留しやすく、このことから水生生物への影響が危惧されている。CSは環境水中における濃度がppbまたは、それ以下と非常に低いため正確な分析が困難である。またCSは表面吸着性が非常に高いため、試料調製用器具内に吸着し、極低濃度の試料を用いた場合、回収率や再現性が著しく低下することが知られている。そのため、環境水中のCSの定量は非常に重要であり、低濃度のCSの迅速な分析法の確立が望まれている。

そこで本研究では、大容量の試料を短時間で

処理できるEmpore Diskを用いた固相抽出による濃縮を行ない、LC/MSを用いて、海水中の極微量のCSを分離定量するシステムを構築することを目的とし検討を行った。

【実験】

海水試料はすべてクラス100のクリーンルーム内で行った。分離カラムはShodex MSPak GF-310 4D (4.6 mm I.D. × 150 mm, 粒径 6 μm)を用い、溶離液には0.8 mM ジ-n-ブチルアンモニウムアセテート(DBAA 溶離液)、0.2 M 酢酸を含む29% (w/v)のアセトニトリルを使用した。カラム温度は40°Cに設定し、流速は0.25 ml/minとした。試料は、オートサンプラーにより20 μl注入した。

MS検出におけるイオン化はエレクトロスプレー法により行い、CSの各々の分子イオンについてポジティブモードでの選択イオンモニタリングにより定量を行った。

CS標準試料としては、セチルトリメチルアンモニウムイオン(CTMA)及びトリメチルステアリアルアンモニウムイオン(TMSA)を使用した。これらのCSを含む試料は模擬海水(3.5% NaCl水溶液)により調製し、器具壁面への試料の吸着を抑制するために4,4'-ジピリジルとHClを

Analysis of cationic surfactants in seawater samples by solid-phase extraction-LC/MS

Nobuko SUZUKI, Kana MIYAZAKI, Atsuko NISHIGAKI, Kazunori SAITOH

and Masami SHIBUKAWA

それぞれ 0.8 mM 及び 0.1 M となるように添加した。また実試料(東京湾海水)は、採水後すぐにこれらの試薬を同様に添加した。

固相抽出ディスクは上層に Empore Disk Anion-SR(陰イオン交換樹脂)を下層に SDB-XD(ポリスチレンジビニルベンゼン樹脂)を重ねて用いた。この2枚を重ねて使用することで、CSの回収率が高くなることが、これまで本研究室で報告されている¹⁾。1 ~ 0.01 nMのCS混合試料溶液をディスクに通液して捕集し、吸気乾燥後、溶出液(4 mM 4,4'-ジピリジル / 8 mM 塩酸 / 70 % アセトニトリル溶液)20 mlを用いて、捕集したCSを溶出した。次いで、アセトニトリルを蒸発除去した後、溶離液で定容としLC/MSに導入した。

【結果及び考察】

海水試料は、桐山漏斗(桐山製作所)を用い、桐山濾紙(60 mm I.D.No.4、桐山製作所)による吸引濾過を行った。濾紙から CTMA が溶出することが確認されているため、濾紙は使用前に Empore Disk による固相抽出で使用する溶出液によって洗浄を行ってから用いた。また、濾紙に CS が吸着するため、濾過後の濾紙に少量の溶出液を通液し、CS を溶出して濾液に加えた。この濾液 2500ml について Empore Disk による前処理を行った。前処理を行った後、溶出液中のアセトニトリルを蒸発除去し、最終的に 5 ml に定容とし、LC/MS により CS を測定した。得られたクロマトグラムを Fig.1 に示す。また、標準添加法による海水試料中の CS の定量結果を Table 1 に示す。しかし、海水試料中の CS の回収率は CTMA で 24~33%、TMSA で 10~

18%と非常に低い値となった。

そこで、CS 標準試料を用いて Empore Disk による CS の捕集を繰り返し検討した結果、CS の回収率の再現性は非常に低いことがわかった。ときには、TMSA の回収率が 100%を超えてしまうことがあることから、Empore Disk に CS が含まれているのではないかと考えた。

そこで、Empore Disk Anion-SR 及び SDB-XD 各々について、コンディショニングの際に CS が溶出するのか検討を行った。その結果、いずれの Empore Disk からも CS が溶出することが確認され、CS を Empore Disk により捕集するには、あらかじめ CS を十分に除去しなければならないことがわかった。

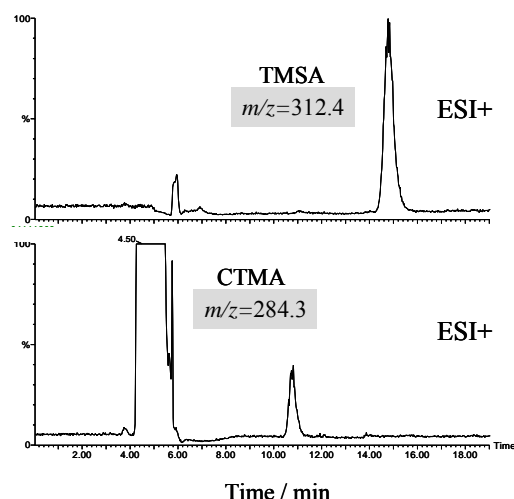


Fig.1 SIM Chromatograms of a seawater sample

Eluent : DBAA eluent
Flow rate : 0.25 ml / min
Injection volume : 20 µl
Column Temperature : 40 °C

Table 1 Concentrations of CS in a seawater sample (nM)

	CTMA	TMSA
seawater sample	0.007	0.02

【参考文献】

1)小島和茂、平成 13 年度修士論文 オンライン固相抽出-HPLC による環境水中の陽イオン界面活性剤の分析(2001)