

固相抽出による海水中の陽イオン界面活性剤の捕集

日大生産工(院) 鈴木 展子 東邦大理 西垣 敦子
日大生産工 齊藤 和憲 澁川 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、固相抽出による前濃縮を行ない、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。本実験では、大容量の試料を短時間で処理できるディスク型、小さくて持ち運びしやすい利便性に富んだカートリッジ型の2種類の固相抽出剤を用いて、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 ジー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℃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をそれぞれ0.8 mM及び0.1 Mとなるように添加した。

固相抽出ディスク(Empore Disk)による捕集実験

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⁾。0.1 ~ 1 nMのCS混合試料溶液2500 mlをディスクに通液してCSを捕集し、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

Solid-Phase Extraction of Cationic Surfactants in Seawater

Nobuko SUZUKI, Atsuko NISHIGAKI, Kazunori SAITOH and Masami SHIBUKAWA

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 5 ml 定容とし LC/MS に導入した。

固相抽出カートリッジ(Aquisis PLS-3 Jr.)による捕集実験

固相抽出カートリッジには, Aquisis PLS-3 Jr. を使用した。ディスク型固相抽出と同様に, カートリッジに CS 混合試料溶液 100 ml を通液して CS を捕集し, 吸気乾燥後, 溶出液 5 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 5 ml 定容とし LC/MS に導入した。

【結果および考察】

固相抽出ディスク(Empore Disk)による捕集

これまでの検討により, 市販の Empore Disk には CS が吸着していることが確認されており, CS を捕集する際には, あらかじめ CS を十分にディスクから除去しなければならない²⁾。検討の結果, アセトニトリル 10 ml, 溶出液 50 ml, 70% アセトニトリル 50 ml を通液することにより, Disk 由来の CS の除去を達成した。このコンディショニングを行った後, CS の捕集実験を行ったところ, CS の回収率は, CTMA で 15%, TMSA で 28% と, ともに低い値を示した。この低回収率の原因は, Disk から全ての CS を回収しきれていないことであると推測した。そこで, 溶出液量について検討を行った結果, ディスク上の全 CS を溶出させるには, 40 ml が必要であることを確認した。また 40 ml を一度に使用するよりも, 20 ml ずつ 2 回に分割して溶出することによって, 回収率が改善することを見出した(表 1)。

固相抽出カートリッジ(Aquisis PLS-3 Jr.)による捕集

固相抽出カートリッジにより CS の捕集実験を行った結果を表 2 ~ に示す。この表からわかるように, NaCl の濃度が高くなるにしたがって, 回収率が低下した。NaCl がどの段階で回

収率に影響を及ぼしているのか, また, どのような作用で影響しているのかは, 明らかではない。NaCl を除去する, 標準添加法を用いて定量する方法を検討する予定である。

表 1 Empore Disk による捕集における CS の回収率(%)

溶出液40 ml一括抽出 ^{*1}	
CTMA	TMSA
11	30
溶出液20mlずつ2回の分割抽出 ^{*1}	
CTMA	TMSA
15	70
溶出液20mlずつ2回の分割抽出 ^{*2}	
CTMA	TMSA
67 (± 13)	58 (± 12)

試料濃度: 0.01 nM^{*1}, 0.1 nM^{*2}

表 2 固相抽出カートリッジによる捕集における CS の回収率(%)

NaCl 濃度(0%)	
CTMA	TMSA
10 (± 11)	56 (± 9)
NaCl 濃度(1.75%)	
CTMA	TMSA
17 (± 8)	68 (± 22)
NaCl 濃度(3.5%)	
CTMA	TMSA
52 (± 4)	77 (± 5)

【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)
- 2)鈴木展子,第 28 回(平成 17 年度)日本大学生産工学部学術講演会応用分子化学部会要旨集