

1 環境中の汚染物質 (PM_{2.5}, PPCP) の測定分析

- ・ 水環境中の医薬品分析法について
- ・ PM_{2.5} の測定方法について

ムラタ計測器サービス (株)

新たな環境汚染物質として水環境中の医薬品成分 (PPCP) が注目されている。また、大気環境中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) については、新たに環境基準が設定されたところである。これら汚染物質の測定・分析法について、当社での取り組みを紹介する。

・ 近年、医薬品や化粧品などの我々が日常使用している化学物質が水環境中から検出され、新たな環境汚染物質として注目を集めている。これらの物質は生理活性作用を持つものが多く、水環境中に存在することで生物への影響が懸念されている。そこで当社では、水環境中の医薬品汚染実態を把握する手段として LC-MS/MS による多成分同時分析法の検討を行ったのでこれを報告する。

・ 大気環境中の PM_{2.5} の実態を把握するためには、質量濃度だけではなく、その成分組成を把握することが重要である。当社では、PM_{2.5} の成分組成を精度よく分析することができるように工夫された新型のサンプラーを開発した。PM_{2.5} の調査手法と新型サンプラーの特徴について紹介する。

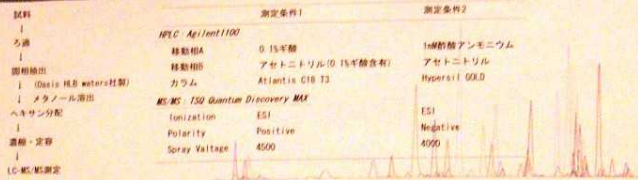
P235 LC-MS/MSによる下水試料中の医薬品90成分の一斉分析法の検討

小西千絵、宮崎沙頼、宝輪 勲、中田典秀*、小森行也*、田中宏明**
ムラタ計測器サービス㈱、*独立行政法人 土木研究所、**京都大学大学院

背景と目的

近年、水環境中の医薬品類の存在実態が国内において報告され、関心が高まっている。関心が高まっている。多くの種類の難分解性かつ親水性の高い医薬品は、下水処理場における標準的浄化法では除去が困難な物質もあると考えられている。多くの種類の医薬品が生産されている中から、より多くの医薬品について下水処理場における医薬品の挙動を把握する必要がある。本研究では既報の河川水中の医薬品分析法¹⁾を下水処理場に適用した。報告する。

分析方法



添加回収試験

二次処理水および流入下水に標準混合液を添加し、添加回収試験を行った。平均回収率は標準添加法(一点)で定量化した。添加濃度は実試料濃度の2~5倍程度となるようにした。定量化が分析方法の検出下限値未満になった場合には、添加濃度はその下限値の2~5倍となるようにした。操作は繰り返し3回行った。結果を平均値で示した。

まとめ

絶対検査法による定量化

- 流入下水における回収率が70%以上100%未満→13物質 60%未満→7物質
- 二次処理水における回収率が70%以上100%未満→41物質 60%未満→30物質
- 二次処理水に対して流入下水の回収率の変動率が90%以下→31物質

下水処理場における医薬品の除去率を算出する際の重大な誤差要因になる

標準添加法(一点)による定量化

- 流入下水における回収率が70%以上100%未満→58物質 60%未満→9物質
- 二次処理水における回収率が70%以上100%未満→15物質 60%未満→3物質
- 二次処理水に対して流入下水の回収率の変動率が90%以下→2物質

今後の課題

- 標準添加法(一点)を用いても定量化が補正できていない物質があることから、精度の向上が必要
- クリーンアップ方法の検討等

分析対象物質とその用途、装置の検出下限値(IDL)および測定結果

#	分析対象物質	用途	IDL (ng/L)	定量化(ng/L)		回収率(%)	#	分析対象物質	用途	IDL (ng/L)	定量化(ng/L)		回収率(%)
				流入下水	二次処理水						0	100	
1	acetaminophen	解熱鎮痛消炎剤	2.0	21000	21	...	46	ketoprofen	解熱鎮痛消炎剤	6.0	580	210	...
2	acetazolamide	利尿剤	38	130	88	...	47	kitasamyacin	抗生物質	1.8	<IDL	<IDL	...
3	amitriptyline	精神神経用剤	0.85	14	12	...	48	mefenamic acid	解熱鎮痛消炎剤	0.75	53	86	...
4	amoxicillin	抗生物質	5.5	230	45	...	49	meprazole	解熱鎮痛消炎剤	0.22	<IDL	<IDL	...
5	ampicillin	抗生物質	14	31	48	...	50	methoxsalen	尋常性白癬治療剤	2.4	4.0	7.3	...
6	arbutin	解熱鎮痛剤	5.5	9.3	9.1	...	51	metoclopramide	消化器官薬	0.19	28	28	...
7	atenolol	不整脈用剤	0.82	660	160	...	52	metoprolol	血圧降下剤	5.4	32	21	...
8	azithromycin	抗生物質	0.96	120	51	...	53	nalidixic acid	合成抗菌剤	0.64	78	42	...
9	benzylpenicillin	抗生物質	2.3	<IDL	<IDL	...	54	naproxen	解熱鎮痛消炎剤	3.1	79	45	...
10	bezafibrate	高脂血症用剤	0.96	2900	990	...	55	neospiramycin	抗生物質	1.9	<IDL	<IDL	...
11	brufen	解熱鎮痛剤	22	<IDL	<IDL	...	56	norfloxacin	合成抗菌剤	8.2	130	38	...
12	caffeine	味心剤	13	21000	33	...	57	novobiocin	抗生物質	2.4	<IDL	<IDL	...
13	carbamazepine	抗てんかん剤	0.33	48	49	...	58	ofloxacin	合成抗菌剤	2.1	650	210	...
14	carbazochrome	止血剤	1.3	<IDL	<IDL	...	59	oleandomycin	抗生物質	1.2	<IDL	<IDL	...
15	chloramphenicol	合成抗菌剤	7.9	14	<IDL	...	60	oxyltetraacycline	抗生物質	21	<IDL	<IDL	...
16	chlormezanone acetate	ホルモン剤	2.5	<IDL	<IDL	...	61	pentoxifylline	脳循環代謝改善薬	1.2	<IDL	<IDL	...
17	chlorpromazine	精神神経用剤	0.76	<IDL	<IDL	...	62	phenacetin	解熱鎮痛消炎剤	1.2	73	<IDL	...
18	clarithromycin	抗生物質	0.56	890	630	...	63	phenobarbital	鎮痛鎮静剤	47	260	300	...
19	clenbuterol	気管支拡張剤	0.73	<IDL	<IDL	...	64	p-phenylphenol	殺菌剤	15	<IDL	<IDL	...
20	clofibric acid	高脂血症用剤	5.2	17	28	...	65	phenytoin	抗てんかん剤	3.3	23	30	...
21	crotamiton	鎮痒剤	1.4	2100	1100	...	66	pipecazine	消化性潰瘍用剤	0.52	17	12	...
22	cyclophosphamide	抗癌性腫瘍薬	6.0	<IDL	<IDL	...	67	prednisolone	糖皮用剤	5.4	<IDL	<IDL	...
23	danclozacin	合成抗菌剤	5.9	150	<IDL	...	68	primidone	抗てんかん剤	5.5	39	28	...
24	dextromethorphan	鎮咳剤	1.1	6.7	11	...	69	promethazine	抗ヒスタミン剤	0.54	23	2.2	...
25	diclazanil	害虫駆除剤	4.2	<IDL	<IDL	...	70	propantolol	不整脈用剤	1.3	<IDL	7.7	...
26	diclofenac	解熱鎮痛消炎剤	2.2	170	150	...	71	2-CCA	抗生物質の代謝物	10	<IDL	<IDL	...
27	N,N-diethyl-m-tolamide	昆虫忌避剤	6.1	160	79	...	72	salbutamol	気管支拡張剤	0.47	<IDL	<IDL	...
28	diltiazem	血管拡張剤	0.18	90	45	...	73	sarafloxacin	合成抗菌剤	3.5	4.2	<IDL	...
29	difenhydrol	鎮痒剤	0.12	<IDL	3.5	...	74	scopolamine	鎮静剤	0.46	<IDL	<IDL	...
30	dipyridamol	血管拡張剤	0.75	1400	1.3	...	75	sotalol	不整脈用剤	0.43	11	11	...
31	disopyramide	不整脈用剤	0.19	440	550	...	76	spiramycin	抗生物質	3.3	<IDL	<IDL	...
32	erythromycin	抗生物質	1.1	230	150	...	77	sulfadimethoxine	サルファ剤	0.72	25	<IDL	...
33	ethenzamide	解熱鎮痛消炎剤	1.0	16	15	...	78	sulfadiazine	サルファ剤	1.3	<IDL	<IDL	...
34	fenoprofen	解熱鎮痛消炎剤	1.0	<IDL	<IDL	...	79	sulfamethoxazole	サルファ剤	2.4	110	18	...
35	favoxate	鎮痛治療剤	16	<IDL	<IDL	...	80	sulfamonomethoxine	サルファ剤	4.1	<IDL	<IDL	...
36	fufenamic acid	解熱鎮痛消炎剤	0.90	<IDL	5.5	...	81	sulpiride	精神神経用剤	0.19	7300	5700	...
37	furosemide	利尿剤	8.2	690	340	...	82	terbutaline	気管支拡張剤	0.26	45	<IDL	...
38	gemfibrozil	高脂血症用剤	13	<IDL	<IDL	...	83	tetracycline	抗生物質	6.6	<IDL	<IDL	...
39	griseofulvin	白癬治療剤	4.7	32	8.0	...	84	theophylline	気管支拡張剤	2.2	4700	43	...
40	ibuprofen	解熱鎮痛消炎剤	3.1	790	25	...	85	thiamphenicol	合成抗菌剤	3.8	<IDL	<IDL	...
41	ifenprodil	鎮痛鎮静剤	0.24	16	18	...	86	tilmicosin	抗生物質	5.2	<IDL	<IDL	...
42	imipramine	精神神経用剤	0.41	3.2	1.9	...	87	tolbutamide	糖尿病用剤	12	<IDL	<IDL	...
43	indomethacin	解熱鎮痛消炎剤	5.6	480	200	...	88	tolperisone	鎮静剤	0.18	<IDL	<IDL	...
44	isopropylalipyrone	解熱鎮痛消炎剤	1.0	<IDL	1.6	...	89	trimethoprim	合成抗菌剤	1.2	33	23	...
45	lokamycin	抗生物質	0.98	<IDL	9.3	...	90	versipamil	血管拡張剤	0.34	8.1	6.1	...

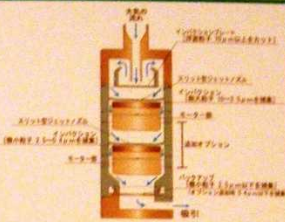
● 絶対検査法 流入下水 ● 絶対検査法 二次処理水 ● 標準添加法(一点) 流入下水 ● 標準添加法(一点) 二次処理水
※ 実態により定量化が困難であった物質
本検討は、環境省環境技術開発推進事業「水環境に発見される医薬品の検出技術における物理化学的アプローチ」の一環で行われた。

浮遊粒子状物質成分分析用カスケードインパクト スリットジェットエアサンプラ MCAS-SJ

粒径分布把握に最適!

浮遊粒子状物質 (SPM) を粗大粒子と微小粒子 (PM_{2.5}) に分けて採取することができます。追加オプションにより、微小粒子をさらにPM_{2.5-0.4}とPM_{0.4}に分粒することも可能です。

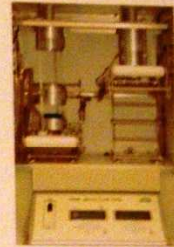
粗大粒子と微小粒子を同一試料として採取するため、粗大粒子と微小粒子の比較、評価に適しています。



省スペース・低コスト対応!

独立した2経路のサンプリング装置を備えています。

これにより、1台で質量濃度用試料と成分分析用試料が同時に採取できます。また、タイマーセットにより交互サンプリングも可能です。



サンブラ内部

成分分析の精度向上に最適!

分粒機構に曲線状のスリット型ジェットノズルと回転インパクトを採用しました。これにより、粒子を捕集面上に一樣に捕集することができます。

蛍光X線分析やIMPROVE法による炭素成分分析など、試料に均一性が求められる成分分析において、分析精度が向上します。



スリット型ジェットノズル
(粒径2.5μm, 50%カット)
*特許申請中



フィルタ捕集面
粗大粒子
(2.5μm/0p/10μm)

murata ムラタ計測器サービス株式会社

微小粒子状物質PM_{2.5}の実態把握のための測定・解析サービスを提案

試料採取

標準測定法による試料採取

フィルタ法による試料採取を提案
浮遊粒子状物質 (SPM) とPM_{2.5}を同時に分粒捕集し、質量濃度および成分分析のための試料を採取します。



自社製
浮遊粒子状物質成分分析用
カスケードインパクト

品名	スリットジェットエアサンプラ
型名	MCAS-SJ
分粒方式	SPA 円錐ノズルインパクト PM _{2.5} 、PM _{0.4}
試料流量	スリット型ジェットノズル式回転インパクト 20L/min, 2経路独立制御
フィルタサイズ	47mm, 25mm
サイズ	本体 450(W) × 490(D) × 680(H) オプション 450(W) × 525(D) × 315(H)

分析

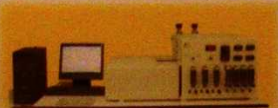
秤量

標準測定法に規定される秤量条件である、温度21.5±1.5℃、相対湿度35±5%のクリーンルームで、24時間以上コンディショニングを行った後、感量0.1μgの電子天秤を用いて秤量します。



成分分析

炭素分析: 熱分解補正法 (TOR)
イオン: イオンクロマトグラフ法
金属類: ICP-MS法、
エネルギー分散型蛍光X線分析法



DR1製 炭素分析計 Model 2001
(米国環境保護庁規格IMPROVE法)

解析

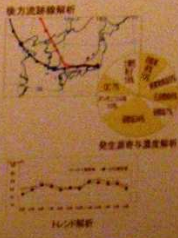
PM_{2.5}実態把握

PM_{2.5}の質量濃度および成分濃度から、発生源の推定、高濃度要因を探ります。

発生源寄与率の推定

レセプターモデルによる発生源寄与率の解析をおこないます。

- CMB法 (Chemical Mass Balance)
- PMF法 (Positive Matrix Factorization)



murata ムラタ計測器サービス株式会社