

## 高分解能 LC/MS と多変量解析を用いた下水中の生態毒性物質の探索

鹿児島大院・理工 ○寺田修達、田中孝昌、高梨啓和、中島常憲  
いであ(株) 環境創造研 澤井淳、宮本信一  
横浜国立大院・環境情報 亀屋隆志

A Non-targeted Mass Spectrometric Analysis of Ecotoxicants in Sewage, Shutatsu TERADA, Takamasa TANAKA, Hirokazu TAKANASHI, Tsunenori NAKAJIMA (Kagoshima University), Atsushi SAWAI, Nobukazu MIYAMOTO (IDEA Consultants, Inc.) and Takashi KAMEYA (Yokohama National University)

### 1. はじめに

生態毒性物質を含む約 1,000 トンの第一種指定化学物質が、毎年下水道に移動している<sup>1)</sup>。しかし、どのような生態毒性物質が流入下水から検出されるのかは、十分に明らかにされていない。とくに、有機性の生態毒性物質については情報が少ない。そこで本研究では、高分解能 LC/MS と多変量解析を用いて、流入下水に含まれる有機性の生態毒性物質を探索・同定した。

### 2. 実験方法

5 地点の下水処理場の流入下水を採取し、固相カラム (Oasis HLB Plus、日本ウォーターズ) を用いて 250 倍に濃縮した。濃縮液中の有機物を、ESI を備えた LC/HRMS (U3400SD-LTQ Orbitrap XL, Thermo Scientific) を用いて網羅的に探索した。すべての検体から共通して検出された物質に着目し、当該物質のピーク面積と検体の藻類生長阻害率の相関関係を解析した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 網羅的探索

採取した5検体の濃縮液に含まれる有機物を探索したところ、5,149~8,427物質/濃縮液が検出された。検出された物質の中で5検体に共通し、なおかつ $r > 0.9$ となったのは7物質であった。7物質のうち、ESI(-)で検出された3物質は、アルキル鎖およびオキシエチレン鎖の鎖長が異なる同族体や累縁体であり、界面活性剤と推定された。ESI(+)で検出された4物質の中の3物質は界面活性剤と推定され、残りの1物質は化粧品原料と推定された。

#### 3. 2 構造推定

ESI(+)で検出された1物質について、構造を推定した。当該物質の1<sup>st</sup> gen. product ion spectrumを解析した結果、ニューラルロスが18.0101の脱水イオンが再現性よく検出された。脱水反応は、カルボン酸の遠隔水素転移反応により起こりやすいことから、当該物質は、末端にカルボキシ基を有すると推定した。また、 $[C_4H_{10}NO_2]^+$ のプロダクトイオンが再現性よく観察された。カルボキシ基が推定されることを考慮すると、図1に示す4種類の構造が推定される。推定された構造は3個が二級アンモニウムであり、残り1個が三級アンモニウムである。これらの構造は、遠隔水素転移反応により、いずれも $[C_4H_{10}NO_2]^+$ を生成可能と推定される。これらの構造のうち二級アンモニウムは、カルボニル炭素を求核攻撃して異性化すると考えられ、衝突

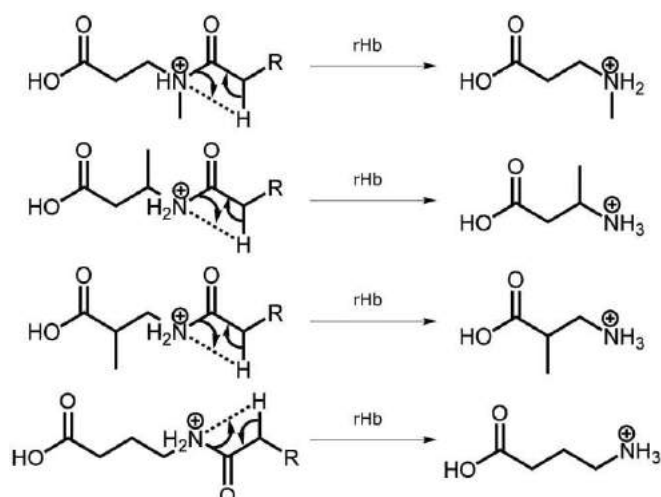


図1 推定されるフラグメンテーション反応  
(rHb:遠隔水素転移)

誘起解離における脱水が起こりにくくなると考えられる。このため、当該物質を三級アンモニウムと推定した。

#### 3. 3 同定

クロマトグラフィーに先立ち、<sup>1</sup>H NMRにより標品の構造を確認した。その結果、10.7 ppm付近にヘテロ原子に結合した水素のピークが確認でき、カルボン酸由来のプロードのピークが確認できた。また、純度は高く、帰属できないピークは認められなかった。

クロマトグラフィーを実施した結果、カラム保持時間、精密質量、安定同位体パターン、1<sup>st</sup> gen. product ion spectraのすべてが一致したため、同物質を入手した標品と同一物質と同定した。同物質は、シャンプーなどで使用されている界面活性剤であった。同物質の流入下水中濃度を測定したところ、2.8 μg/L~39.1 μg/Lであった。また、同物質の藻類増殖阻害を評価したところ、72 h-NOECが3.9 mg/Lと毒性が低く、リスクが懸念されるレベルではなかった。

### 4. 結論

流入下水から検出された物質の構造と藻類増殖阻害を明らかにした。同物質の流入下水中濃度は、リスクが懸念されるレベルではなかった。

謝辞 本研究の一部は、国土交通省下水道技術研究開発 (GAIA プロジェクト) により実施された。

参考文献 1) 環境省、2017. 平成 27 年度 PRTR データの概要等について. URL. <http://www.env.go.jp/press/103698.html> (2018 年 1 月時点) .