

公益財団法人 琵琶湖・淀川水質保全機構
令和2年度水質保全研究助成 成果報告会

2021.03.18

淀川流域における残留移動性有機化合物 ジフェニルグアニジン (DPG) の存在実態 — 環境水中DPG分析法の確立と濃度分布の把握



大阪市立環境科学研究センター 市原 真紀子

残留移動性有機化合物(PMOCs)とは？

残留移動性有機化合物

(Persistent and Mobile Organic Compounds: PMOCs)

ENVIRONMENTAL
Science & Technology

DOI: 10.1021/acs.est.6b03338
Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 10308–10315

Feature
pubs.acs.org/est

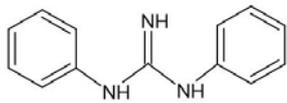
Mind the Gap: Persistent and Mobile Organic Compounds—Water Contaminants That Slip Through

Thorsten Reemtsma,^{*,†} Urs Berger,[‡] Hans Peter H. Arp,[‡] Hervé Gallard,[§] Thomas P. Knepper,^{||} Michael Neumann,[‡] José Benito Quintana,[¶] and Pim de Voogt^{‡,○}



- 環境中への残留性 (Persistent)
- **高極性** = 水中での移動性 (Mobile)
高い水溶性 → 上水や下水処理で除去困難
- PMOCsが水環境中に流入
→  水道水中に移行
 ヒトの健康を脅かすリスク

ジフェニルグアニジン (DPG) とは？



1,3-diphenylguanidine

- PMOCsに該当
- タイヤ等のゴム製品に用いられる加硫促進剤
- 製造輸入量：1000～2000 t (2018年度)
- 難分解性、水生生物に対する急性毒性
- SchulzeによるPMOCsの優先順位付け
→ 高頻度検出、調査事例が乏しい
→ 調査すべき優先度高い

S. Schulze et al. / Water Research 153 (2019) 80–90

背景・目的

近年、欧州で残留移動性有機化合物PMOCsが問題視

- PMOCsは残留性と高極性の特性を持ち、水源水質悪化の脅威に

ジフェニルグアニジンDPGはPMOCsの優先順位高い

- 高頻度検出であり、調査事例が乏しい。毒性を有する。

環境中のDPG測定法は未確立

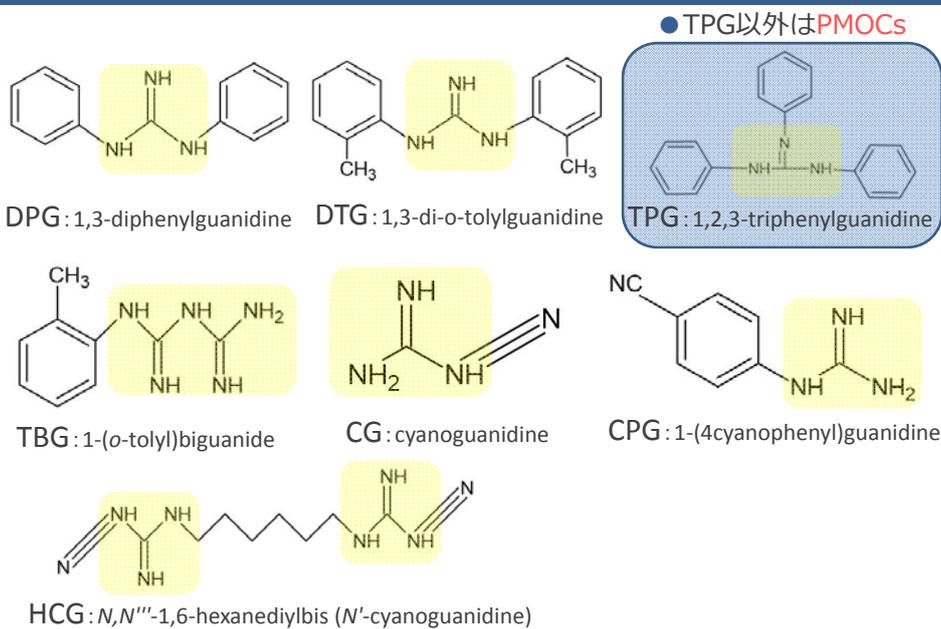
- DPG濃度分布や挙動の解明が必要



環境水中DPG存在実態の把握

- ① 環境水中のDPG分析法の確立
- ② 淀川流域のDPG濃度分布の把握

調査対象物質 (グアニジン系7化合物)



検討内容

- ① LCカラム
- ② 固相
- ③ Blank
- ④ Clean Up
- ⑤ 河川水への添加回収試験

① LCカラムの検討

- PMOCs先行研究を参考に、LCカラム5種を検討

○ 親水性相互作用クロマトグラフィー系 (HILIC) 3種 ○

- ・ Inertsil HILIC (GL Sciences)
- ・ Nucleodur HILIC (MachereyNagel)
- ・ BEH Amide (Waters)



○ ミックスモード系 1種 × CGの感度低い

- ・ Trinity P1 (Thermo Fisher Scientific)

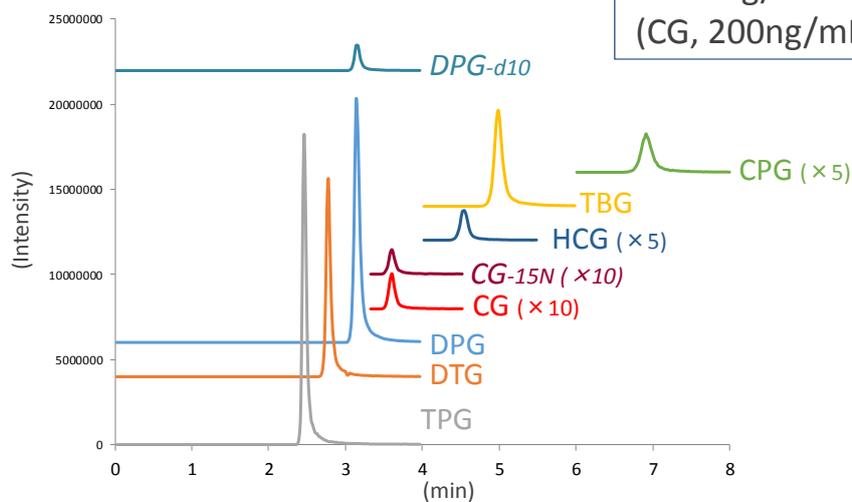
○ 逆相系 1種 × 他カラムと比べ感度低い

- ・ HSS T3 (Waters)

① グアニジン類のクロマトグラム

- Nucleodur HILIC カラムを採用

St100ng/mL
(CG, 200ng/mL)



良好な分離が得られた

②固相の検討

- PMOCs先行研究を参考に、固相7種を検討

- ミックスモード系 3種

- ・ Oasis WCX Plus (逆相-弱陽イオン交換, Waters)
- ・ Oasis MCX Plus (逆相-陽イオン交換, Waters)
- ・ Oasis WAX Plus (逆相-弱陰イオン交換, Waters)

- 逆相系 2種

- ・ Oasis HLB Plus (Waters)
- ・ Sep-Pak PS2 Plus (Waters)

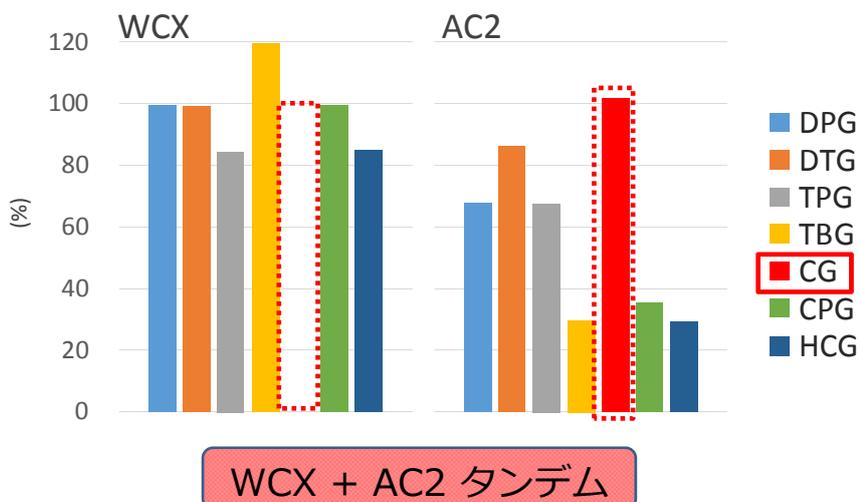
- 活性炭系 2種

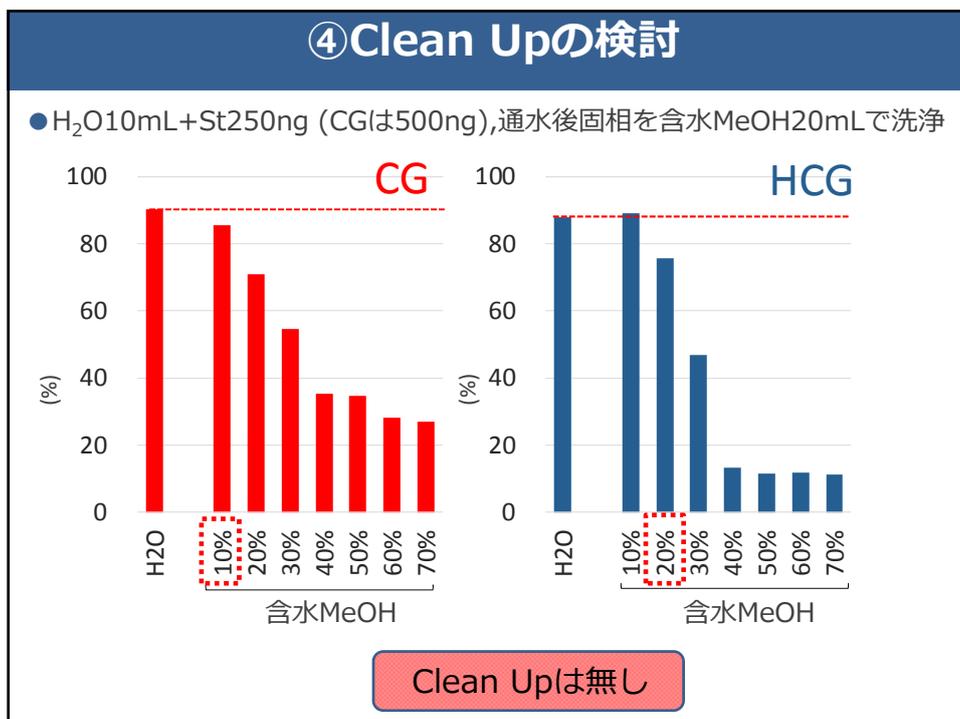
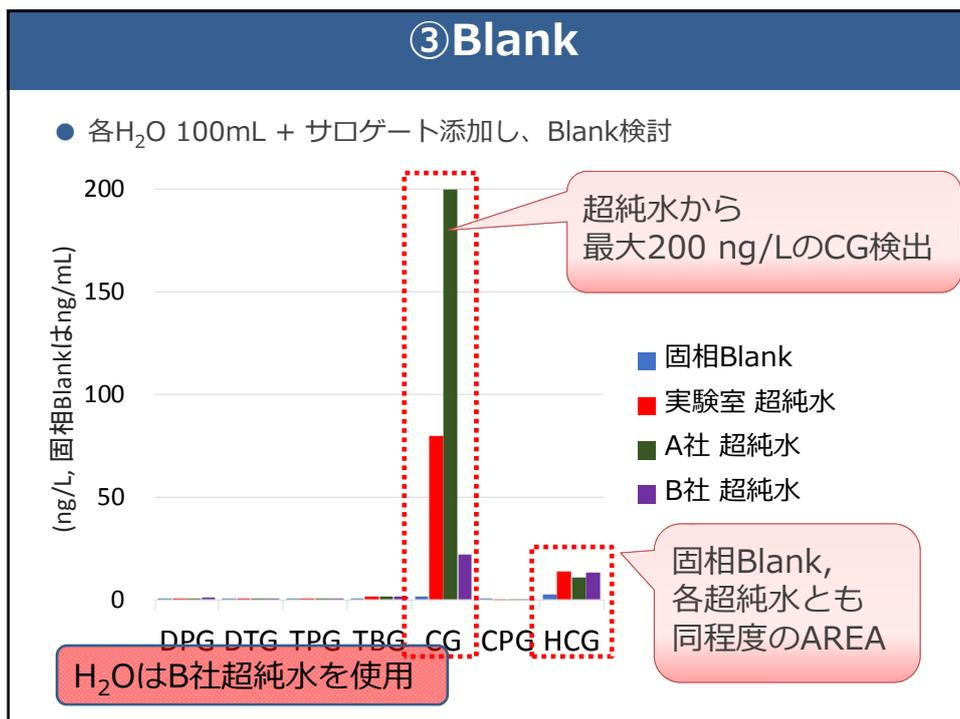
- ・ Sep-Pak AC2 Plus (Waters)
- ・ Supelclean ENVI-Carb (Supelco)

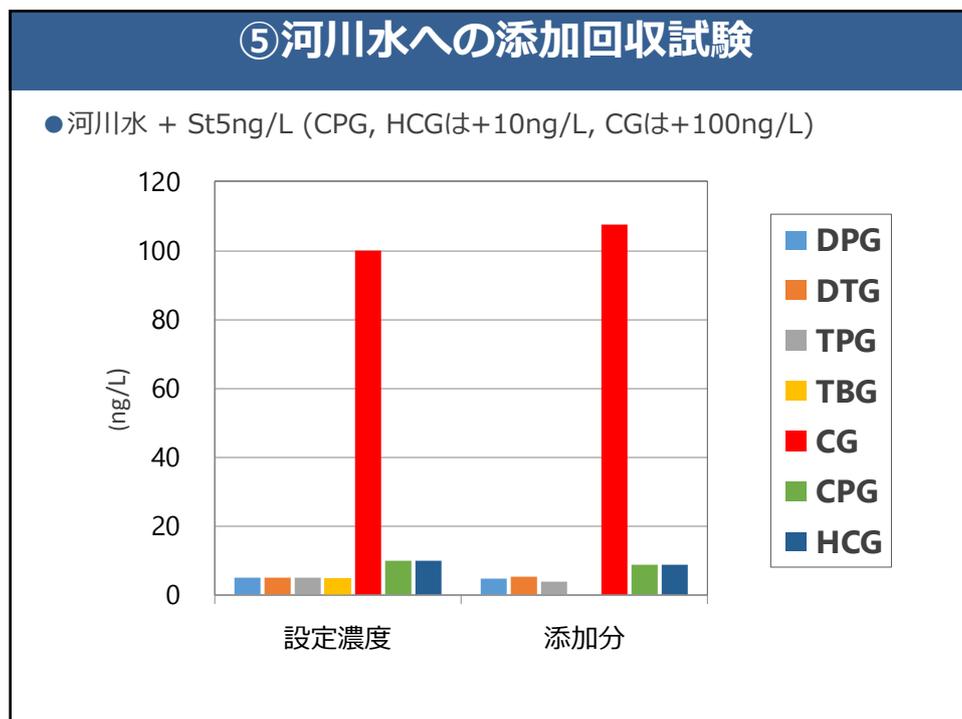
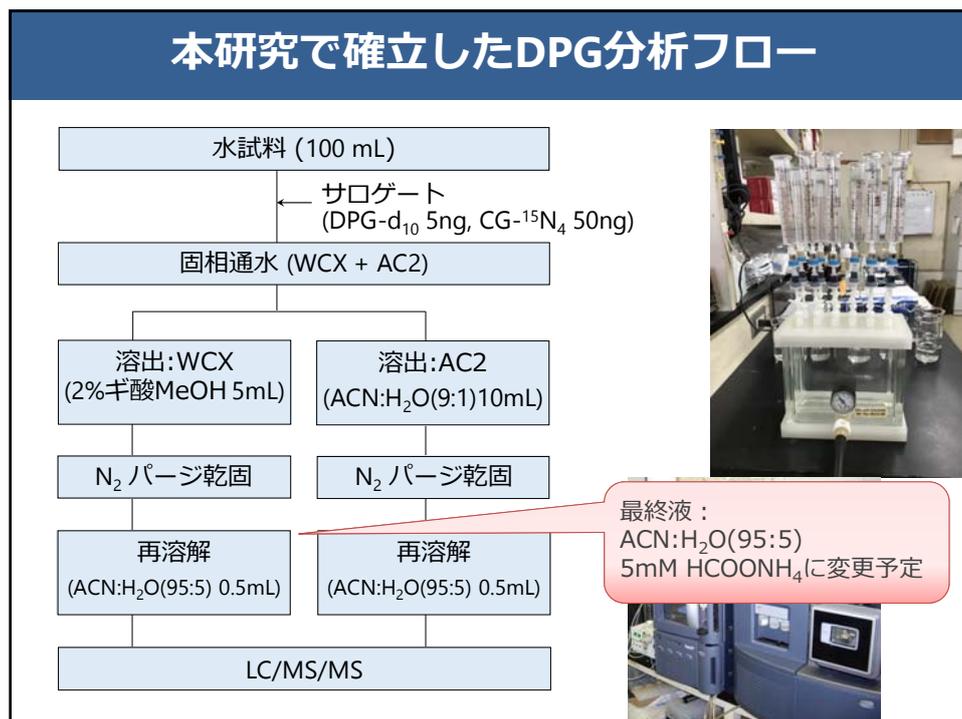


②固相の回収率

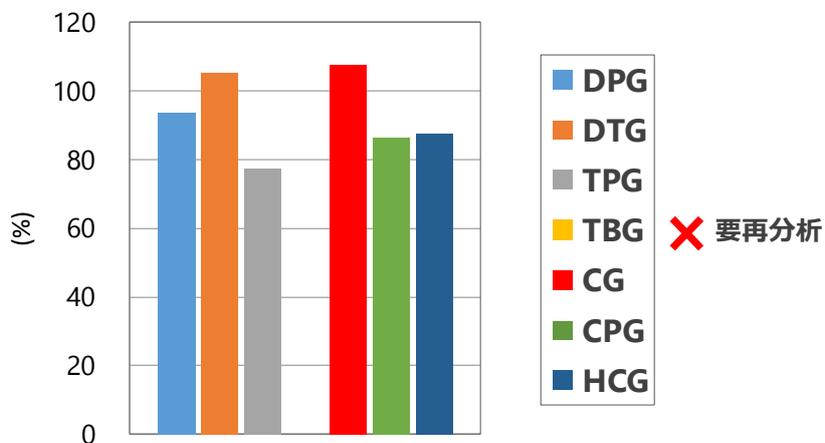
- H₂O 10mL + St 25ng (CGは250ng) 添加し、回収率を算出







⑤ 河川水への添加回収試験 [回収率]



TBGを除く6種
回収率 78-108%, CV 2.0-6.5% ($n = 7$)

まとめ

- 環境水中におけるDPGを含む
グアニジン系7化合物の分析法を確立した。
 1. 【LCカラム】 Nucleodur HILIC
 2. 【固相】 WCX + AC2 タンデム
 3. 【Blank】 使用する超純水からのCG検出に注意
 4. 【Clean Up】 CG, HCG回収率低下のため、Clean Upはなし
 5. 【添加回収】 TBGを除く6種のグアニジン系化合物
回収率 78-108%, CV 2.0-6.5% ($n = 7$)
- ▶ 次への課題
 - ・ 淀川水系におけるDPG濃度分布, 挙動の解明

謝辞

本研究は、
令和2年度(公財)琵琶湖・淀川水質保全機構「水質保全研究助成」
JSPS 科研費 JP20K12214
の助成を受けて実施した。ここに感謝の意を表します。

