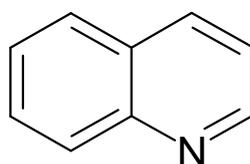


キノリン

Quinoline

(別名 2,3-ベンゾピリジン)

【対象物質及び構造式】



CAS 番号 : 91-22-5

分子式 : C₉H₇N

【物性】

| 物質名 | 分子量 | 沸点(°C) | 蒸気圧 | 水溶解度(g/L) | log P _{ow} |
|------|--------|--------|----------------|------------|--------------------------|
| キノリン | 129.16 | 237.7 | 100 Pa (20 °C) | 60 (25 °C) | 2.03 (文献値) ¹⁾ |

1) ホームページ <http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0071c.html> (国際化学物質安全カード)

【毒性、用途】

急性毒性 ラット経口 LD₅₀ : 331 mg/kg ウサギ経口 LD₅₀ : 540 mg/kg

用途 : 染料、医薬品原料、樹脂とテルペンの溶媒

(ホームページ : http://www.chemlaw.co.jp/Result_Eng_QR/Quinoline 化学物質と法規制より)

§ 1 分析法

(1) 分析法概要

試料採取時に硫酸銅により固定化した底質試料にサロゲート物質を添加し、アセトンで抽出し、抽出液を 5% 塩化ナトリウム溶液に加える。酸・アルカリ分配後、ジクロロメタンを加え振とう抽出し、5% 含水シリカゲルによるクリーンアップ

プの後 GC/MS で定量する。

(2) 試薬・器具

- ・ キノリン：特級 95%以上
- ・ キノリン- d_7 ：CDN 社
- ・ ナフタレン- d_8 ：CIL 社
- ・ ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン：残留農薬試験用（5000 倍濃縮、又はその同等品）
- ・ 塩酸：試薬特級
- ・ 硫酸銅(II)五水和物：試薬特級
- ・ 硫酸銅溶液(40 g/L)：硫酸銅(II)五水和物 4 g に対して蒸留水 100 mL の割合でとかしたもの
- ・ 水酸化ナトリウム：試薬特級
- ・ 5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液：水酸化ナトリウム 20 g を約 50 mL の蒸留水に冷却しながら溶かした後、蒸留水を加えて 100 mL とする。
- ・ 無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用・PCB 分析用
- ・ 塩化ナトリウム：残留農薬試験用・PCB 分析用
ビーカーに必要量を分取してジクロロメタンを満たし、10 分間超音波洗浄する。ろ過して溶媒の大部分を取り除き、更に 70 °C の乾燥機で乾燥させてから使用する。その際、乾燥機内及びその周辺にジクロロメタン蒸気が発生するので、排気及び換気を行いながら乾燥させる。
- ・ 蒸留水：市販の蒸留水
- ・ 5%含水シリカゲル：和光純薬ワコーゲル C-200（またはその同等品）を 130 °C で 15 時間加熱活性化した後デシケーター中で冷却する。冷却されたシリカゲルから 95 g を 300 mL 容共栓三角フラスコに秤取り、シリカゲルを攪拌しながら、5 mL のホールピペットを用いて含水させ、密栓して手動混合する。更に、振とう機で 30 分間振とうした後、デシケーター中に 15 時間以上保存した物を使用する。

【試薬の安定性・毒性】

有害性が懸念されるため、暴露されないよう取り扱いに注意する。また強酸、強アルカリの使用の際には、事故の無いよう注意する。

【器具】

- ・ 100 mL 共栓遠心沈殿管
- ・ 振とう機
- ・ 超音波洗浄機
- ・ 分液ロート(1000 mL)
- ・ ガラス製ロート
- ・ 300 及び 100 mL 容なす型フラスコ
- ・ 10 mL 試験管
- ・ ロータリーエバポレーター
- ・ カラムクロマト管(内径 10 mm ϕ で 3 g の含水シリカゲルが入る長さのもの)
- ・ 10 mL スピッツ型試験管
- ・ メスシリンダー

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。試料保存容器には 200 mL 容程度の広口ガラス瓶を用い、あらかじめ硫酸銅溶液を 20 mL 入れておく。底質試料を容器の 7~8 分目程度まで入れた後ふたをして手動転倒攪拌する（対象物質の分解を防ぐため、試料採取直後に硫酸銅を加える（注 1））。

【試料の前処理及び試料液の調製】

〔底質〕

湿泥試料約 20 g（乾泥換算して 10 g 相当）を 100 mL 遠心管にはかりとり、キノリン- d_7 1 ng/ μ L を 50 μ L 添加する。試料にアセトン 40 mL を加え、10 分間の振とう、更に 10 分間の超音波処理により抽出を行う。2000 rpm で遠心分離を行い、アセトン層を、5%塩化ナトリウム溶液 500 mL を入れた 1 L 容分液ロートに回収する。再度アセトン 40 mL を加え同様の操作を繰り返す。アセトン抽出液を回収した 5%塩化ナトリウム溶液に塩酸溶液を加えて pH1 以下とし（注 2）、ジクロロメタン 50 mL を加え、20 分間振とう抽出を行い、静置、分離後ジクロロメタン層を棄てる。続いて 5%塩化ナトリウム溶液に 5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH10 以上のアルカリ性とする（注 2）。ジクロロメタン 50 mL を加えて 10 分間振とう抽出を行い、静置、分離後ジクロロメタン層を回収する。残った水層にジクロロメタン 50 mL を加え、同様の処理を繰り返す。得られたジクロロメタン抽出液をあわせて無水硫酸ナトリウムを用いて脱水後、ロータリーエバポレーター、窒素気流下で 2~3 mL まで濃縮し、ヘキサン 50 mL を加え（注 3）再度ロータリーエバポレーター、窒素気流下で約 1 mL まで濃縮し試料前処理液とする。

5%含水シリカゲル 3 g を湿式充填したカラム（注 4）に試料前処理液を負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンで試料前処理液の入っていた容器を洗い込む。ジクロロメタン/ヘキサン(1+1)を 80 mL 流し最初の 50 mL を廃棄後、100

mL 容ナス型フラスコをセットし残りの 30 mL で溶出させ目的物質を回収する。溶出液はロータリーエバポレーター、窒素気流下で 1 mL 以下まで濃縮する。この濃縮液に内標準物質として、ナフタレン- d_8 1ng/ μ L を 50 μ L 添加し、1 mL に定容して試料液とする。

【空試験液の調製】

蒸留水 10 mL に硫酸銅溶液 1 mL を加えて、【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

[標準原液]

キノリン 10.0 mg を精秤し、全量フラスコを用いてアセトンで正確に 100mL とし、100 ng/ μ L の標準原液を調製する。

[サロゲート物質原液]

サロゲート標準物質として使用するキノリン- d_7 10.0mg を精秤し、全量フラスコを用いてヘキサンに溶解して 100 ng/ μ L の標準原液を調製する。

[内標準物質原液]

内標準物質として使用するナフタレン- d_8 10.0mg を精秤し、全量フラスコを用いてヘキサンに溶解して 100 ng/ μ L の標準原液を調製する。

[検量線作成用標準液]

先に作成した標準原液より、ホールピペットを用いて 1 mL を分取し、全量フラスコを用いてヘキサンで 100 mL とし、1 ng/ μ L の検量線作成用標準液を調整する。

[検量線作成用、及び試料添加用サロゲート物質溶液]

先に作成したサロゲート物質原液より、ホールピペットを用いて 1 mL を分取し、全量フラスコを用いてアセトンで 100 mL とし、1 ng/ μ L のサロゲート物質溶液を作成する。(注 5)

[検量線作成用内標準物質溶液]

先に作成した内標準物質原液より、ホールピペットを用いて 1 mL を分取し、全量フラスコを用いてヘキサンで 100 mL とし、1 ng/ μ L の内標準溶液を作成する。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

GC/MS 機器：GC ; HP6890、MS ; HP5973MSD

GC カラム：(14%-Cyanopropylphenyl)-Methylpolysiloxane

(J&W 社 DB-1701) 30 m×0.25 mm i.d. 膜厚 0.25 μm

昇温条件：50 °C(2 min)→10 °C/min→200 °C→30 °C/min→265 °C(5 min)

注入法：スプリットレス (パーズ開始時間 1.5 min)

注入口温度：250 °C

キャリアーガス：He (流量 1 mL/min)

注入量：1 μL

インターフェース温度：250 °C

イオン源温度：230 °C

イオン化電流：300 μA

検出モード：SIM

モニターイオン：

キノリン : 定量用 129 確認用 102

キノリン-*d*₇ : 定量用 136 確認用 108

ナフタレン-*d*₈ 136

〔検量線〕

【標準液の調製】の項で作成した検量線作成用標準液を段階的に分取し、ヘキサンを用いて 0 及び 3～500 ng/mL の範囲に亘る 5 種類以上の濃度の検量線作成用希釈系列を調整する。溶媒ブランク(濃度 0)を含めて各溶液には検量線作成用サロゲート物質溶液および検量線作成用内標準物質溶液を、どちらも 50 μg/L となるように添加する。これらの標準溶液系列 1 μL を GC/MS に導入して測定する。希釈系列の測定で得られる各クロマトグラムにおいて、標準物質のピーク面積をサロゲート物質のピーク面積で割って得られる比を計算し、検量線の縦軸とする。分析した検量線用標準溶液に含まれる標準物質の濃度をサロゲート物質の濃度で割って得られる比を計算し、検量線の横軸とする。最小二乗法により一次の検量線を作成し、関係式及び寄与率 (r^2) を計算する。寄与率が 0.995 以上であることを確認する。

〔定量〕

試料液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質のピーク面積をサロゲートのピーク面積で割った比から、検量線を基にして対象物質濃度をサロゲート物質濃度で割った比 (R) を算出する。ナフタレン-*d*₈ はサロゲートの回収率算出に用い

る。

[濃度の算出]

試料中の濃度 C ($\mu\text{g}/\text{kg-dry}$)は次式により算出する。

$$C = (R_a - R_b) \cdot Q/V$$

R_a : 検量線から求めた試料液中の被検物質濃度をサロゲート物質濃度で割った比

R_b : 検量線から求めたブランク試料中の被検物質濃度をサロゲート物質濃度で割った比

Q : 試料中に添加したサロゲートの量(μg) (=添加するサロゲート溶液の濃度 ($\text{ng}/\mu\text{L}$)
× 添加するサロゲート溶液の容量 (μL) 本法では $Q=1\text{ng}/\mu\text{L} \times 50\mu\text{L}=50\text{ng}=0.05\mu\text{g}$
となる。)

V : 試料量(Lまたは kg-dry)

[装置検出下限 (IDL)]

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す。(注 6)

表 1 装置検出下限値 (底質)

| 物質 | IDL(pg) | 試料量 | 最終検液量(mL) | IDL 試料換算値 |
|------|---------|----------|-----------|----------------------------------|
| キノリン | 0.3 | 10 g-dry | 1 | 0.03 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ |

[測定方法の検出下限(MDL)、定量下限(MQL)]

本測定方法における検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)を表 2 に示す。(注 7)

表 2 測定方法の検出下限値 (MDL)、定量下限値 (MQL) (底質)

| 物質 | 試料量 | 最終検液量(mL) | 検出下限値 | 定量下限値 |
|------|----------|-----------|----------------------------------|----------------------------------|
| キノリン | 10 g-dry | 1 | 0.10 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ | 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$ |

注解

- (注1) §2〔硫酸銅による分解抑制効果の検証〕参照
- (注2) pH 試験紙で規定の pH になっているかを確認する。
- (注3) カラムクロマトグラフィーにかけるためにヘキサンに転溶する。エバポレーターで濃縮した溶液が入ったなす型フラスコに、ヘキサンを加えて再濃縮する。
- (注4) 5%含水シリカゲル 3 g を湿式充填し、無水硫酸ナトリウムを 1 cm 程度積層させる。使用前に溶出パターンの確認を行う。
- (注5) このサロゲート溶液は、抽出前の添加にも使用する。
- (注6) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月) に従って、表 3 のとおり算出した。
- (注7) 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)は「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月) に従い表 4 の通り算出した。なお、試験は試料に硫酸銅溶液を添加した後、規定に従って分析を行った。

表 3 装置検出下限値(IDL)の算出

| 物質名 | | キノリン |
|--------------------------------------------|-------|----------------------|
| 媒体 | | 底質 |
| 試料量 | | 10 g-dry |
| 最終液量(mL) | | 1 |
| 注入液濃度(ng/mL) | | 3 |
| 装置注入量(μL) | | 1 |
| 結果 1 | ng/mL | 2.77 |
| 結果 2 | | 2.71 |
| 結果 3 | | 2.76 |
| 結果 4 | | 2.71 |
| 結果 5 | | 2.74 |
| 結果 6 | | 2.71 |
| 結果 7 | | 2.82 |
| 平均値 | | 2.749 |
| 標準偏差 | | 0.041 |
| CV(%) | | 1.5 |
| S/N 比 | | 15.4 |
| $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ | | 0.24 0.16 |
| IDL(ng/mL) | | 0.3 0.2 |
| IDL 試料換算(μg/kg-dry) | | 0.03 0.02 |

} 2010/12/10修正

表 4 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)の算出

| | | |
|-------------------------------------------------|--------------------|--------|
| 物質名 | キノリン底質 | |
| 試料量 | 10 g-dry | |
| 標準物質添加量(ng) | 5 | |
| 試料換算濃度 | 0.5 μ g/kg-dry | |
| 最終液量(mL) | 1 | |
| 注入液濃度 | 5 ng/mL | |
| 装置注入量(μ L) | 1 | |
| 操作ブランク平均濃度 | 0.057 | |
| 試料無添加平均濃度(ng/L, μ g/kg-dry) | 0.197 | |
| 結果 1 | 底質: μ g/kg-dry | 0.573 |
| 結果 2 | | 0.581 |
| 結果 3 | | 0.533 |
| 結果 4 | | 0.535 |
| 結果 5 | | 0.540 |
| 結果 6 | | 0.570 |
| 結果 7 | | 0.596 |
| 平均値 | | 0.5611 |
| 標準偏差 | | 0.025 |
| CV(%) | | 4.5 |
| S/N 比 | | 19.5 |
| MDL(μ g/kg-dry) | | 0.0971 |
| MQL(μ g/kg-dry) | | 0.250 |
| MDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ | | 0.10 |
| MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$ | | 0.26 |

§ 2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図に示す。

〔底質〕

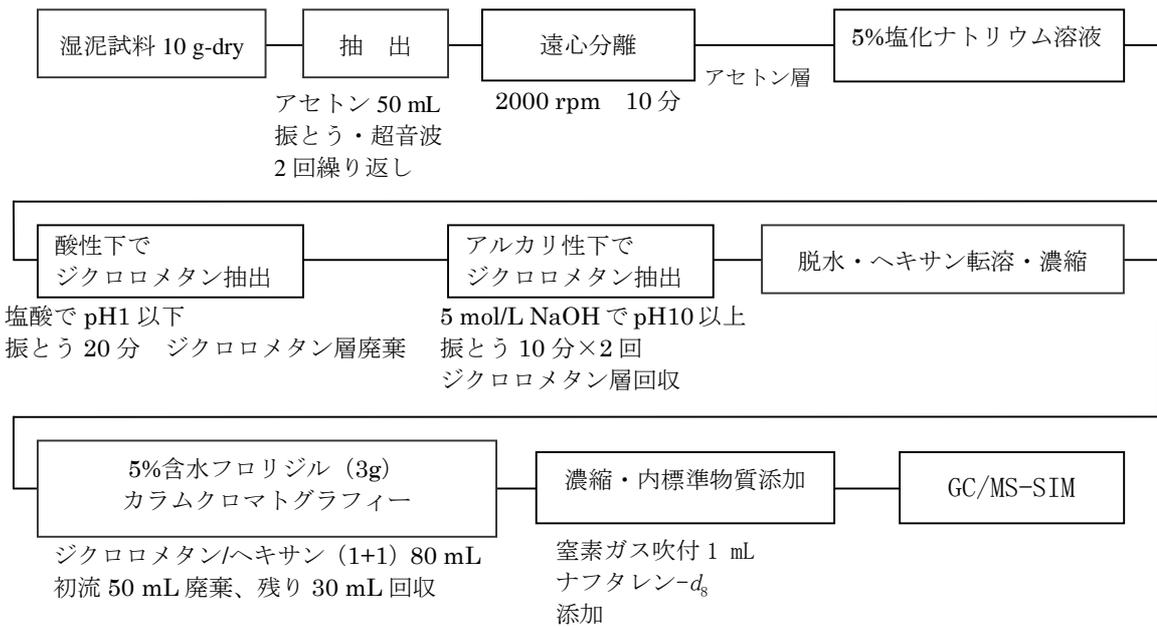


図 1 フローチャート

〔検量線、マススペクトル及びクロマトグラム〕

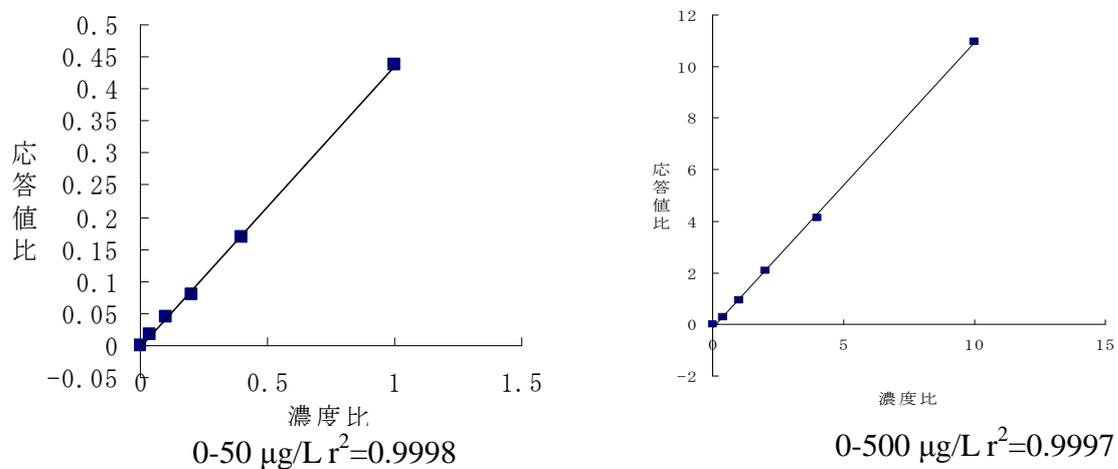


図 2 キノリンの検量線(サロゲート濃度 50 ng/mL)

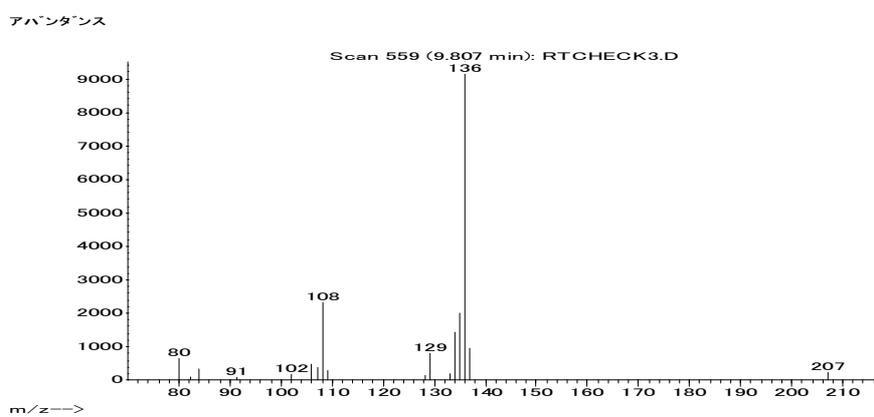
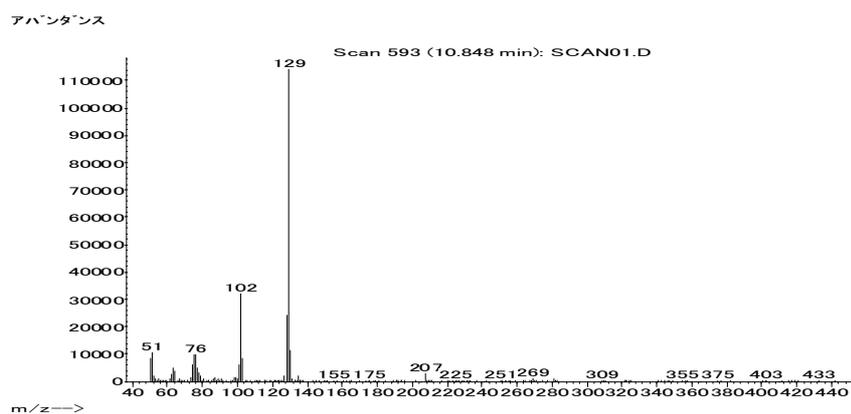


図3 キノリン(上段)とキノリン- d_7 (下段)のマススペクトル

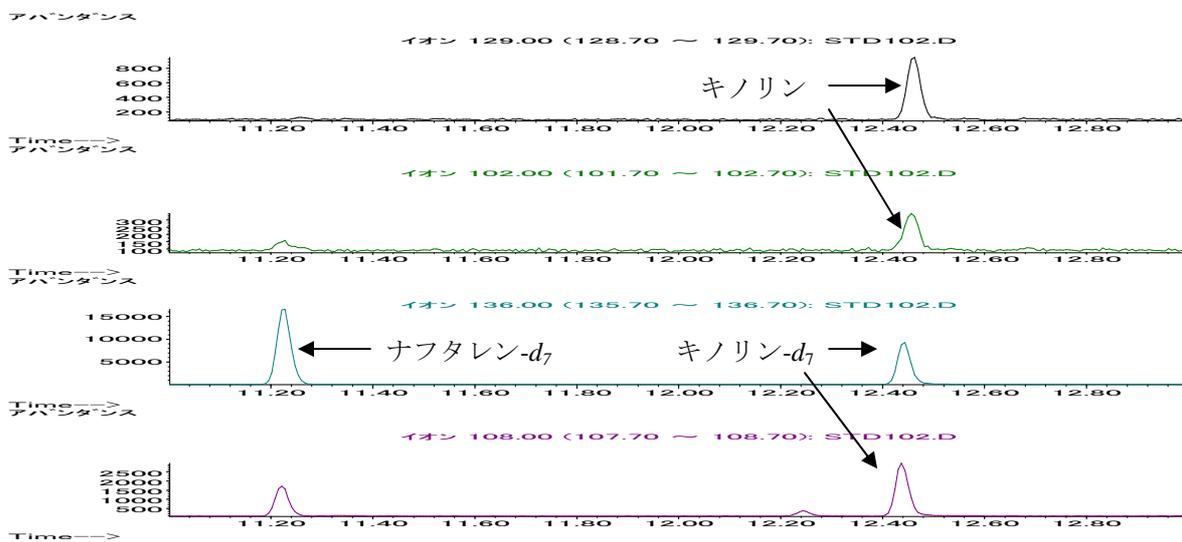


図4 キノリンのクロマトグラム (5 $\mu\text{g/L}$)

〔抽出溶媒の検討〕

抽出溶媒の検討結果を表 5 に示す。抽出操作は、精製水に対象物質を添加し、塩化ナトリウムを加えた後、ジクロロメタン、ヘキサンの各溶媒で振とう抽出した。

ジクロロメタンを抽出溶媒とした場合では、1 回の操作で 90%近い回収率が得られたことから、ジクロロメタンの 2 回抽出で溶存する目的物質がほぼ抽出可能と判断した。

表 5 抽出溶媒の検討 設定最終濃度：200 µg/L

| 溶媒種類 | キノリン |
|----------------|----------|
| ジクロロメタン | 189 µg/L |
| ヘキサン | 112 µg/L |
| 回収率% (ジクロロメタン) | 95 |
| 回収率% (ヘキサン) | 56 |

〔クリーンアップの検討〕

(1) 5%含水シリカゲルの検討

5%含水シリカゲル (3 g) の溶出パターンを検証した。その結果を表 6.に示す。

表 6 5%含水シリカゲル (3 g) の溶出パターン

| 溶媒種類 | 20%DCM/Hex | | | | 50%DCM/Hex | | | | | | | | | | total | |
|--------|------------|------|-------|-------|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | 液量(mL) | 0-20 | 20-30 | 30-40 | 40-50 | 0-10 | 10-20 | 20-30 | 30-40 | 40-50 | 50-60 | 60-70 | 70-80 | 80-90 | | 90-100 |
| 回収率(%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 82.7 | 1.3 | 0 | 0 | 0 | 84.0 |

さらに試料マトリックスを加えた状態で検討した結果を表 7 に示す。なお 20%ジクロロメタン/ヘキサンではカラムから目的物質の溶出はまったく見られなかったため 50%ジクロロメタン/ヘキサンから開始した。

表 7 5%含水シリカゲル (3 g) の溶出パターン (試料マトリックス込み)

| 溶媒種類 | DCM/Hex(1+1) | | | | | | | | | | | | total |
|--------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 液量(mL) | 0-30 | 30-35 | 35-40 | 40-45 | 45-50 | 50-55 | 55-60 | 60-65 | 65-70 | 70-75 | 75-80 | 80-100 | |
| 回収率(%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 27.4 | 48.8 | 6.2 | 0 | 0 | 82.4 |

表 7 および 8 の結果から、ジクロロメタン/ヘキサン(1+1) 80 mL を用いて溶出を行い、最初の 50 mL を廃棄して残りの 30 mL を回収することとした。

(2) 酸性洗浄・アルカリ抽出についての検討

キノリンは塩基性物質である性質を利用してクリーンアップが可能か検討した。その結果 pH1 以下の強酸性下ではキノリンはまったく抽出されず、pH 7 以上から 100%抽出されるようになった。そこで 1 mol/L 塩酸で pH 1 以下としてジクロロメタンにより洗浄した後、5 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で pH 10 以上とし、ジクロロメタンにより目的物質を抽出することとした。

〔操作ブランク確認試験〕

目標検出下限値以下であるが操作ブランクが検出された (0.15～0.20 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$) 場合があり、使用する試薬についてブランク試験を行った。

(1) 固液抽出用アセトン

- i) アセトン(残留農薬試験用 300 倍濃縮)を 10 mL 分取し N_2 ガスパージで 1 mL に定容
 - ii) アセトン (残留農薬試験用 300 倍濃縮) を 80 mL 分取しロータリーエバポレーター及び N_2 ガスパージで 1 mL に定容
 - iii) アセトン (残留農薬試験用 5000 倍濃縮) を用いて ii) と同様の処理
- 以上の 3 ケースについてブランクの値を比較した。その結果は表 8.のとおりとなった。

表 8.アセトン中ブランク値比較

| ケース | 分析結果(10 g-dry 試料換算 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$) |
|---------|--------------------------------------------------|
| ケース i | 0.017 |
| ケース ii | 0.075 |
| ケース iii | 0.019 |

アセトン (残留農薬試験用 5000 倍濃縮) を使用することによりブランクが改善されることが分かった。

(2) 液-液抽出用ジクロロメタン

- iv) ジクロロメタン(残留農薬試験用 5000 倍濃縮)を 10 mL 分取し N_2 ガスパージで 1 mL に定容
- v) ジクロロメタン(残留農薬試験用 5000 倍濃縮)を 100 mL 分取しロータリーエバポレーター及び N_2 ガスパージで 1 mL に定容
- vi) ジクロロメタン(残留農薬試験用 5000 倍濃縮)を 100 mL 分取し、無水硫酸ナトリウム 30 g を用いて脱水操作を行った後 v) と同様の処理

以上の 3 ケースについてブランクの値を比較したが、iv～viのケースではいずれもピークは見られなかった。ジクロロメタンと無水硫酸ナトリウムは汚染さ

れていないと考えられる。

(3) 塩化ナトリウム溶液

溶媒や塩化ナトリウムの種類と量を変えて以下のケースについて検証した。

- vii) 精製水 500 mL+塩化ナトリウム 25 g の塩化ナトリウム溶液をジクロロメタン 100 mL で振とう抽出後、無水硫酸ナトリウム 30 g で脱水し、ロータリーエバポレーター及び N₂ ガスパージで 1 mL に定容
- viii) 精製水 100 mL+塩化ナトリウム 5 g の塩化ナトリウム溶液についてケースviiと同様の処理
- ix) milli-Q 水 500 mL+塩化ナトリウム 25 g の塩化ナトリウム溶液についてケースviiと同様の処理
- x) 市販の蒸留水 500 mL+塩化ナトリウム 25 g の塩化ナトリウム溶液についてケースviiと同様の処理
- xi) 市販の蒸留水 500 mL+ジクロロメタン洗浄を行った塩化ナトリウム 25 g の塩化ナトリウム溶液についてケースviiと同様の処理

以上の 5 ケースについてブランク値を比較した。その結果を表 9 に示す。

表 9. 塩化ナトリウム溶液中ブランク値比較

| ケース | 分析結果(10 g-dry 試料換算 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$) |
|---------|--------------------------------------------------|
| ケースvii | 0.131 |
| ケースviii | 0.031 |
| ケースix | 0.130 |
| ケースx | 0.112 |
| ケースx i | 0.012 |

ケースvii、ix及びxのブランク値を比較すると、使用する溶液の種類を変えても値に大きな差は見られなかった（蒸留水が最もブランク値が低い）。

また、ケースviiiの結果では、溶媒、溶質が少なくなることによりブランクが低減し、ケースx iでは、塩化ナトリウムの使用前洗浄がブランク値低減に有効であることが分かった。

これらの結果から

- ① 固液抽出時の溶媒を高純度のアセトンに変更
- ② 塩化ナトリウム溶液作成時の溶媒を蒸留水に変更
- ③ 塩化ナトリウムをジクロロメタン洗浄してから使用する。
こととした。

変更後ブランク試験 (n=5) を行った。その結果を表 11 に示す。

表 11 ブランク試験の結果

| 物質名 | キノリン底質 | |
|-----------|----------------------------------------|--------|
| 最終液量(mL) | 1 | |
| 装置注入量(μL) | 1 | |
| 結果 1 | 試料量 10 g-dry 時の 試料換算濃度 μg/kg-dry | 0.063 |
| 結果 2 | | 0.053 |
| 結果 3 | | 0.050 |
| 結果 4 | | 0.063 |
| 結果 5 | | 0.075 |
| 平均値 | | 0.061 |
| 標準偏差 | | 0.0099 |
| CV(%) | | 16.2 |

本分析では操作ブランクが検出される為、分析前に操作ブランク試験を行い、値を確認する必要がある。

〔添加回収試験〕

底質試料（愛媛県沖底質）への添加回収試験の結果を表 12 に示す。又、試験のクロマトグラムを図 5～8 に示す。

表 12 添加回収試験の結果

| 試料名 | 底質 | |
|------------------|-----------|-------------|
| 無添加 1 | μg/kg-dry | 0.54 (90.8) |
| 無添加 2 | | 0.68 (77.6) |
| 添加 1 | μg/kg-dry | 2.89 (81.0) |
| 添加 2 | | 3.37 (73.0) |
| 添加 3 | | 2.85 (85.9) |
| 添加 4 | | 3.09 (80.5) |
| 添加 5 | | 3.05 (71.2) |
| 添加 6 | | 3.11 (79.4) |
| 試料量(g-dry) | | 10 |
| 添加量(ng) | | 30 |
| 無添加平均(μg/kg-dry) | | 0.610 |
| 添加平均 (μg/kg-dry) | | 3.062 |
| 添加試料標準偏差 | | 3.0 |
| CV(%) | | 6.0 |
| 回収率(%) | | 81.7 |

() 内数値はサロゲート (キノリン-*d*₇) の回収率

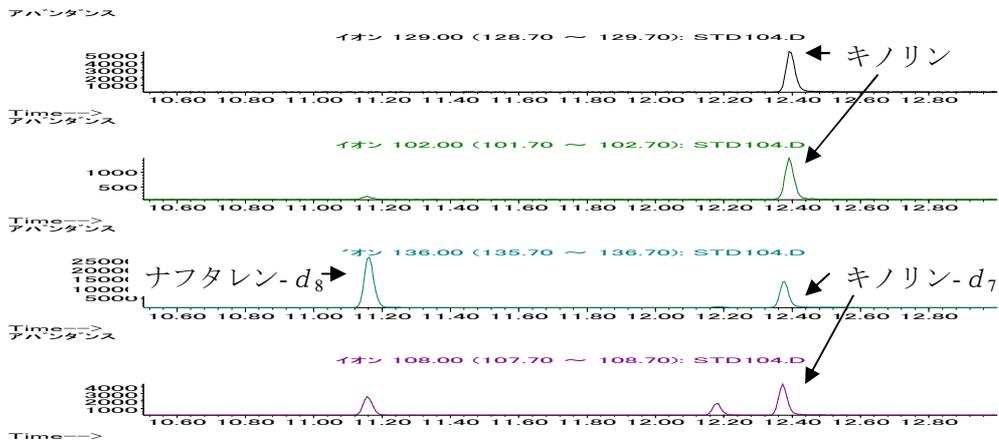


図5 標準液 (20 µg/L) のクロマトグラム

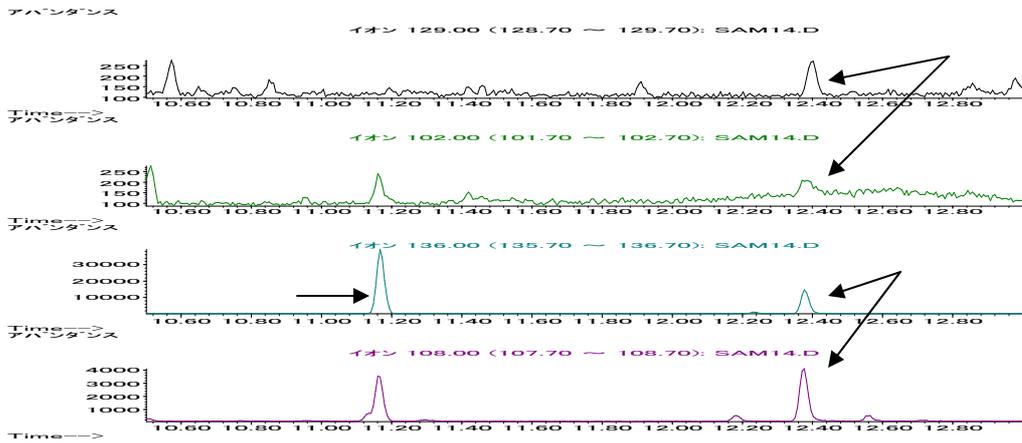


図6 操作ブランクのクロマトグラム

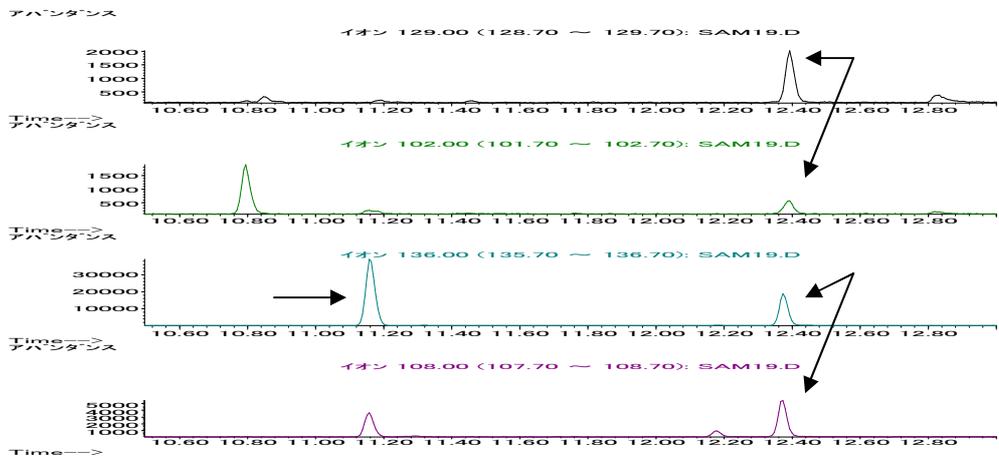


図7 無添加試料のクロマトグラム

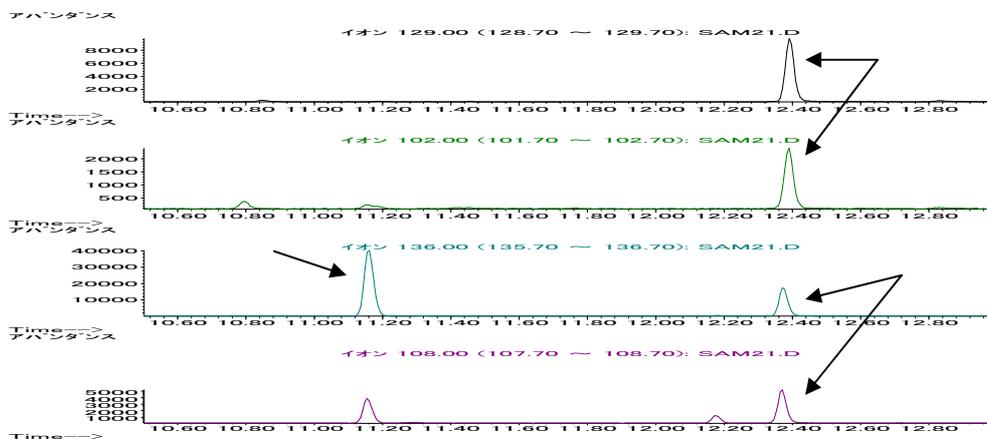


図 8 添加試料 (3 $\mu\text{g}/\text{kg-dry}$) のクロマトグラム

[キノリン回収率改善の検討]

当初の添加回収試験、MDL 試験 (1 昼夜放置) では、回収率が低い傾向があった。これは、土粒子へ吸着しアセトン固液抽出では抽出できない可能性、キノリンが底質中で分解または変化している可能性の 2 つが考えられた。また、キノリンは塩基性物質であるため、中性条件下では抽出できない可能性がある。

(1) 抽出方法の検討

抽出方法により回収率に改善が見られるかどうか検証した。従来の i .アセトン固液抽出の他に、ii .1 M アルカリメタノール抽出、iii .1 M アルカリ還流抽出、iv .アルカリ性下での単蒸留、v .ASE 抽出を行い、標準物質添加直後に抽出を開始した場合と、1 晩 (約 15 時間) 放置してから抽出を始めた場合の回収率を比較した。その結果を表 13 に示す。また v .ASE 抽出の条件を表 14 に示す。

表 13 抽出方法の違いによる標準物質前日添加と当日添加での回収率比較

| 抽出方法 | 当日添加での回収率(%) | 前日添加での回収率(%) |
|-----------------------|--------------|--------------|
| i .アセトン固-液抽出 | 99 | 63 |
| ii .1M アルカリメタノール固-液抽出 | 109 | 39 |
| iii .1Mアルカリエタノール還流抽出 | 110 | 35 |
| iv .アルカリ性下单蒸留 | 92 | 48 |
| v .ASE 抽出 | 94 | 46 |

表 14 ASE 抽出条件

| |
|----------------------------|
| 底質試料の ASE 条件 |
| ・セル容積：66 mL |
| ・ジクロロメタン-アセトン (1:1) 100 °C |
| static 5 min |
| purge 60 sec |
| pressure 1500 psi |
| 5 cycles |

表 13 より、前日に標準物質を添加した試料ではアルカリ性にして抽出を行っても、回収率に改善は見られなかった。抽出方法としてはアセトン固-液抽出がもっともよい回収率を得られたため、i.アセトン固-液抽出を採用することとした。しかしながら1晩（約15時間）放置してから抽出を始めた場合の回収率は60%程度であった。

(2) 底質中での分解性

底質中で分解または吸着している可能性について、抽出方法をアセトン固液抽出とし、以下の方法を用いて検討した。

検討内容：

- i.未処理底質（愛媛県沖底質）
- ii.加熱処理底質（愛媛県沖底質をオートクレーブで120 °C、20分加熱処理）
- iii.カオリン（和光純薬 化学分析用はくとう土）を少量の純水で溶いたもの

以上をそれぞれ三組用意し、前日（15時間前）標準物質添加と当日添加および無添加試料でそれぞれ分析値を比較した。サロゲートであるキノリン-d₇は抽出直前に添加した。

その結果を表15に示す。表中の回収率は添加したキノリン量に対する回収率であり、サロゲートを用いて定量した場合（サロゲート法）の回収率とシリンジスパイク（ナフタレン-d₈）を用いて定量した場合（内標準法）の回収率を併記した。

表 15 回収率検証結果一覧

| 抽出状況 | i 未処理底質 | | ii 加熱処理底質 | | iii カオリン | |
|--------------------|------------|---------|------------|---------|-----------|---------|
| | サロゲート法(%) | 内標準法(%) | サロゲート法(%) | 内標準法(%) | サロゲート法(%) | 内標準法(%) |
| 無添加試料 | - (83) | - | - (82) | - | - | - |
| 当日 (0 時間) 標準物質添加 | 101.6 (78) | 78.1 | 103.7 (81) | 83.0 | - (<1) | <1 |
| 前日 (15 時間前) 標準物質添加 | 40.0 (80) | 32.1 | 88.6 (81) | 70.8 | - (<1) | <1 |

※：カオリンではキノリン-d₇及びキノリンの双方ともほとんど回収されなかった為シリンジスパイク定量での回収率のみを記載した。なおカッコ内の数値はサロゲートの回収率を示す。

カオリンに添加した場合、キノリンはサロゲートも含めてほとんど回収できなかった。また加熱処理した底質では、未処理底質と比較して標準物質添加後 15 時間放置しても良好な回収率が得られたが、添加直後に抽出を始めた場合と 15 時間放置した場合を比較すると、放置した方の回収率はやや下回る結果（約 15%の低下）となった。

これらの結果から

- ① キノリンは粒子上の吸着サイト（シラノール基など）に吸着しやすい。
 - ② キノリンは底質中で生物又は硫黄などにより分解される。
 - ③ キノリンは底質粒子への吸着より底質中で分解される量のほうが多い。
- 以上のことが考えられた。

(3)硫酸銅による分解抑制効果の検討

キノリンは底質中で分解するが、硫酸銅（硫黄分除去、生物活性除去）で分解を抑制することができるか検討した。

検討内容：硫酸銅五水和物 4 g を 100 mL の精製水に溶かし 40 g/L の硫酸銅溶液を作成する。湿泥試料（愛媛県沖底質）10 g につき上記硫酸銅溶液を 1 mL 添加してよく攪拌した後、試料を分取してキノリンを一定量添加攪拌し、すぐに抽出を始めたものと 1 晩放置して抽出を始めたものについて添加量に対する回収率を比較した。

その結果を表 16 に示す。なお、カッコ内の数値はサロゲート（キノリン-*d*₇）の回収率を示す。

表 16 分解抑制試験の結果

| | 硫酸銅添加 | |
|---------------------|----------------|--------------|
| | 分析値(μg/kg-dry) | 回収率平均値(%) |
| 無添加試料 | 0.197 | - (73) |
| 前日添加試料 n=1 | 8.57 | 86.1 (75~76) |
| n=2 | 8.65 | |
| 当日添加試料 n=1 | 9.84 | 100 (75~77) |
| n=2 | 10.2 | |
| 純水 10 mL+硫酸銅溶液 1 mL | 10.0 | 100 (78) |

(試料設定濃度：10 μg/kg-dry)

表 16 の結果から、硫酸銅を添加することによりキノリンの分解を抑制できることが分かった。

以上の結果から MDL 試験、添加回収試験は硫酸銅を添加してから規定どおり放置して分析を行った。

【評価】

本法により底質試料中 0.25 µg/kg-dry レベルでの定量が可能である。

【参考文献】

- 1983 年度化学物質分析法開発調査 (31 ページ)
2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、4-シアノピリジン、キノリン
(新潟県公害研究所)
- 1990 年度化学物質分析法開発調査 (80 ページ) ピリジン、キノリン
(福岡県衛生公害センター)

【担当者氏名・連絡先】

担当 いであ株式会社 環境創造研究所

住所 〒421-0212 静岡県志太郡大井川町利右衛門 1334-5

TEL : 054-622-9551 FAX : 054-622-9550

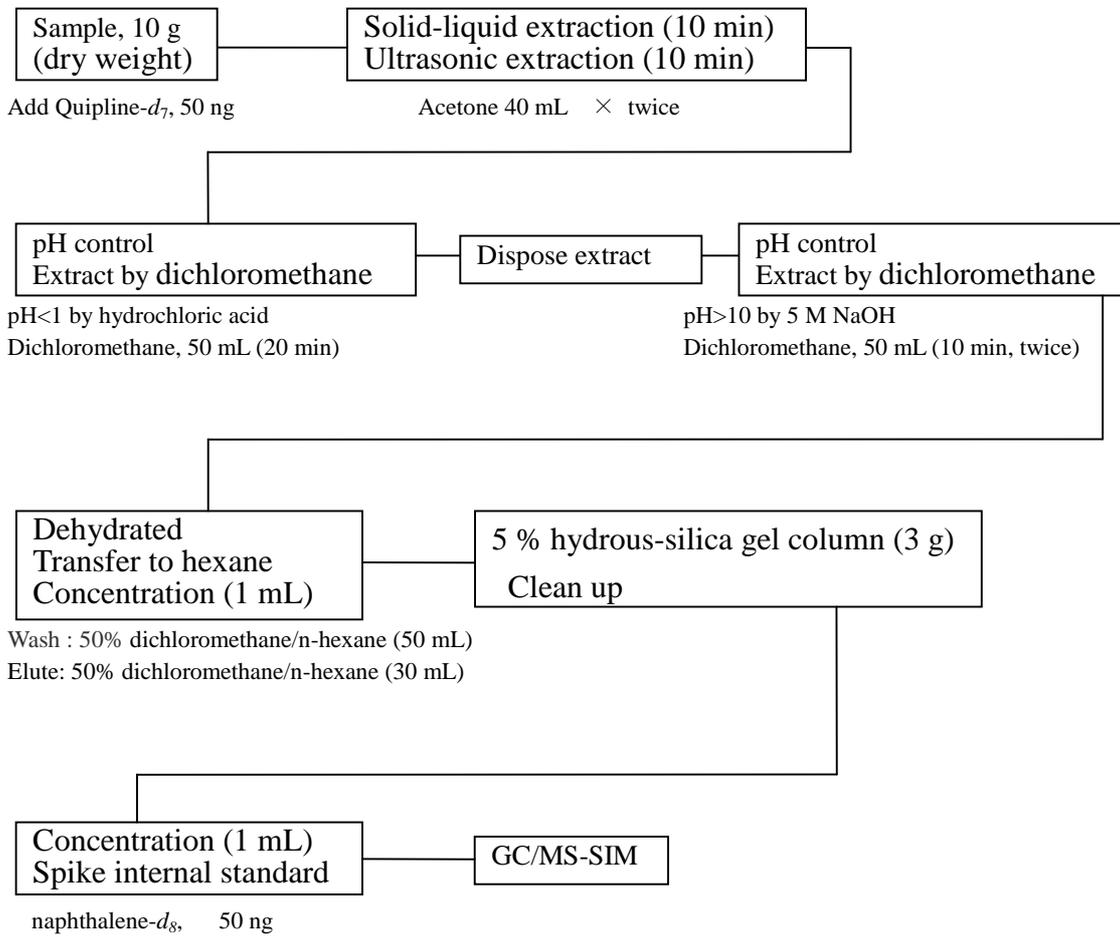
担当者 渡辺 恵史 E-mail : wyoshino@ideacon.co.jp

佐藤 修之 E-mail : nobu@ideacon.co.jp

Quinoline

An analytical method was developed for determination of quinoline in bottom sediment by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS). Ten grams of bottom sediment sample (in dry weight) spiked with quinoline- d_7 (50 ng) is extracted successively by solid-liquid (10 minutes) and ultrasonic (10 minutes) extraction, using 40 mL of acetone, then centrifuged. This process is repeated twice. The acetone extract is added to 500 mL of 5% sodium chloride solution. The solute is controlled to pH<1 by hydrochloric acid and extracted with 50 mL of dichloromethane for ten-minutes. This dichloromethane extract is disposed. The solute is controlled to pH>10 by 5 M NaOH solution and is extracted by 50 mL dichloromethane twice. This dichloromethane extract is dehydrated, is transferred to n-hexane, and concentrated to 1 mL. This concentrated solution is cleaned up by 5% hydrous-silica gel column (3 g) chromatography: 5% hydrous-silica gel column loaded with the concentrate is washed with 50 mL of 50% dichloromethane/n-hexane and is eluted with 30 mL of 50% dichloromethane/n-hexane. This elute is concentrated to 1 mL, is spiked with internal standard (naphthalene- d_8 50 ng), and is measured by GC/MS-SIM. The quantification limit of standard for bottom sediment was 0.26 microg/kg-dry. The addition recovery of quinoline in bottom sediment was 81.7% and the relative standard deviation was 6.0%.

Bottom sediment sample



| 物質名 | 分析法フローチャート | 備考 |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| キノリン | <p>[底質]</p> <pre> graph TD A["試料(乾泥換算 10 g) サロゲート添加 キノリン-d7"] --> B["固液抽出 アセトン 50 mL 振とう 10分 超音波 10分 抽出 2回"] B --> C["遠心分離 2000 rpm 10分"] C --> D["アセトン層回収 5%塩化ナトリウム溶液へ"] D --> E["pH調整 pH1以下(塩酸使用)"] E --> F["ジクロロメタン抽出 50 mL 20分 ジクロロメタン層廃棄"] F --> G["pH調整 pH10以上 (5 mol/L NaOH 溶液使用)"] G --> H["ジクロロメタン抽出 50 mL 10分 2回"] H --> I["脱水・濃縮・ヘキサン転溶 1 mLまで"] I --> J["5%含水シリカゲル(3g) によるクリーンアップ Fr.1: 50%DCM/Hex.50 mL→廃棄 Fr.2: 50%DCM/Hex.30 mL→回収"] J --> K["濃縮"] K --> L["内標準物質添加・定容 ナフタレン-d8 50 ng 1 mL 定容"] L --> M["GC/MSD-SIM"] </pre> | <p>カラム (14%シアノプロピルフェニル) メチルポリシロキサン 30 m×0.25 mm i.d 膜厚 0.25 μm</p> <p>検出下限値 キノリン 0.10 μg/kg-dry</p> |